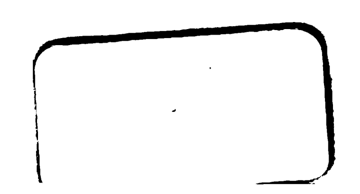
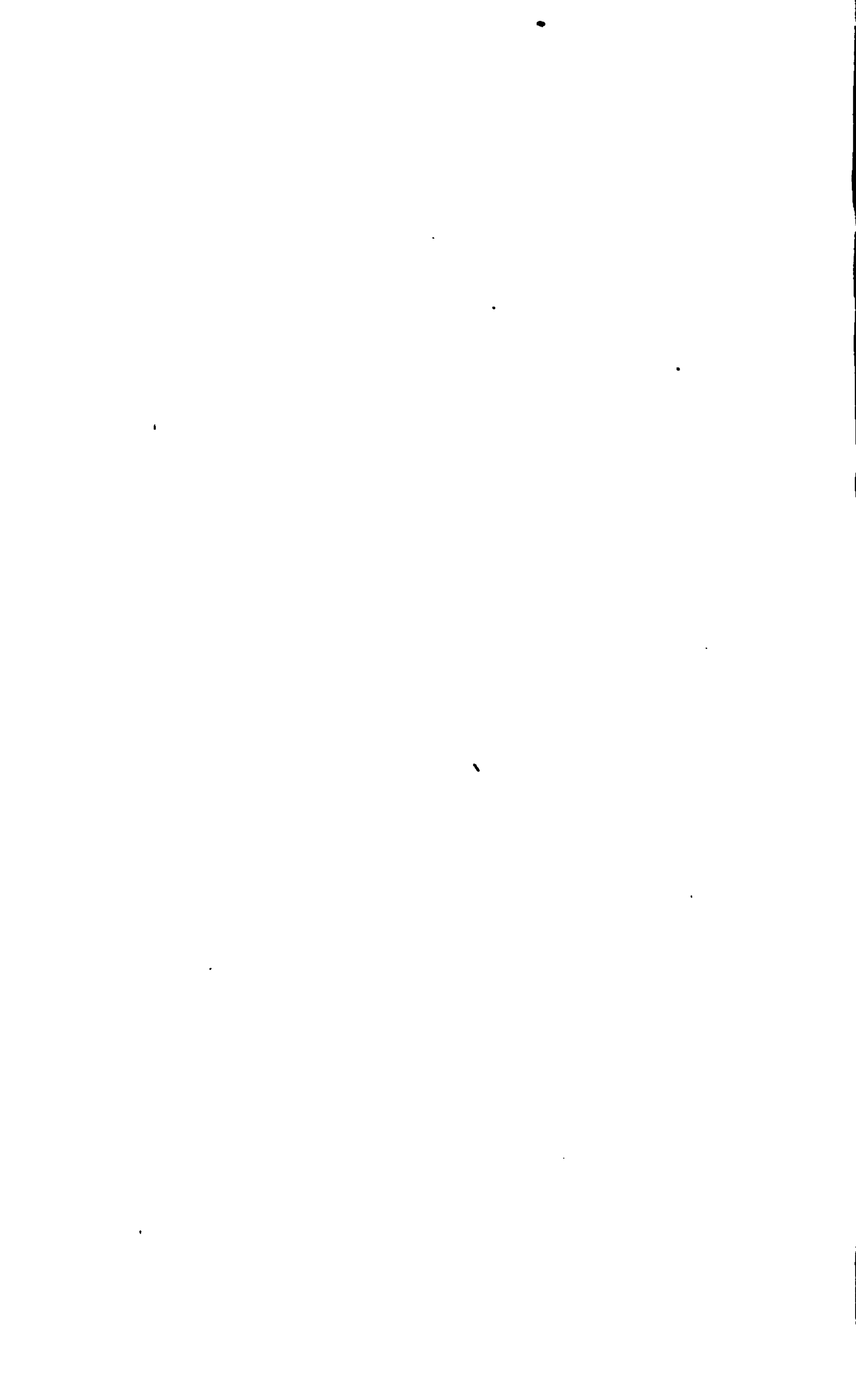

SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868





Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

physischen Wissenschaften;

von

Jacob Berzelius.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften
den 31. März 1840.

Im Deutschen herausgegeben

von

F. Wöhler.

Zwanzigster Jahrgang.

Tübingen,
Verlag der Laupp'schen Buchhandlung.
1841.

Inhalt.

Physik.

Unorganische Chemie.

Mineralogie.

Pflanzenchemie.



Physik.

(Von Fabian Wrede.)

Der Schall. Harmonische Töne der Saiten.

Durch eine nähere Prüfung der allgemeinen mathematischen Formeln, welche die Bewegung einer schwingenden Saite ausdrücken und in welchen bekanntlich das Grundverhältniss der Saite als ganz willkührliche Function eingeht, ist Duhamel *) zu einer neuen Erklärung der sogenannten harmonischen Töne geleitet worden. Er hat nämlich gezeigt, dass wenn eine Saite in der Art schwingt, dass sie gleichzeitig zwei oder mehrere verschiedene Töne hören lässt, ihre verschiedenen Theile in derselben Zeit eine ungleiche Anzahl Schwingungen vollenden, und dass diese Anzahl stets übereinstimmend ist mit der Schwingungszahl der verschiedenen gleichzeitig entstandenen Töne, dergestalt dass letztere wirklich ihren Ursprung von den Schwingungen verschiedener Theile der Saite ableiten. Wenn z. B. eine Saite in der Art angeschlagen wird, dass sie gleichzeitig den Grundton und dessen Octave giebt, so bilden sämmtliche Puncte der Saite, die sich innerhalb eines gewissen Abstandes von der Mitte befinden allemal eine Schwingung, während die beiden

*) L'Institut 1839. p. 237.

nach den Enden hin liegenden Theile zwei Schwingungen machen. Der Grundton entsteht folglich durch den mittelsten Theil der Saite, die Octave aber durch die beiden äusseren Stücke.

Schwingungen der Gase in Röhren.

Duhamel *) hat auch die Gesetze für die Vibrationen der Gase in verschieden geformten Röhren näher zu erörtern gesucht. Unter den Resultaten dieser Arbeit begnügen wir uns hier anzuführen, dass der Schall in cylindrischen und konischen Röhren von unbegränzter Länge, die mit einem Gase angefüllt sind, sich durchaus mit derselben Geschwindigkeit fortpflanzt, wie in einem ganz unbegränzten Raume desselben Gases. Obschon Dulong dieses Verhalten als wahrscheinlich angesehen, hatte er doch selbst gegen die Richtigkeit desselben einige Zweifel erhoben, weil Poisson angegeben hatte, dass der Schall in einer festen Stange sich nicht mit derselben Geschwindigkeit fortpflanze, als in einer in jedem Sinne unbegränzten Masse desselben Stoffs.

Combinationstöne.

Ohm **) hat verschiedene Bemerkungen mitgetheilt, betreffend die Bildung der sogenannten Combinationstöne. Er zeigt unter andern, dass der von Hällström sogenannte *erste* Combinationston, oder derjenige, dessen Schwingungszahl dem Unterschiede der Schwingungszahlen der beiden ursprünglichen Töne entspricht, nicht unbedingt aus je zweien beliebigen Tönen entstehen muss, sondern dass sein Auftreten die Erfüllung gewisser Bedingungen als nothwendig erfordert. Das Ausbleiben derselben erklärt gewisse bisher als

---

*) Comptes Rendus 1839., 1 Sem. p. 542.

**) Pogg. Annal. XLVII, p. 463.

Anomalien betrachtete Umstände bei **Hällströms** Versuchen. So z. B. beweist er, dass Combinationstöne nicht entstehen können, wenn die Schwingungszahlen der beiden ursprünglichen Töne ein Verhältniss bilden, welches grösser ist als 3 : 1; dass ferner der Combinationston um so undeutlicher oder *unbestimmter* wird, je mehr die beiden Schwingungszahlen sich diesem Gränzverhältnisse nähern, und dass er um so *schwächer* wird, je näher dieselben bei einander liegen. In Betreff des übrigen Details verweisen wir auf die Abhandlung selbst.

Licht. Mathematische Entwicklung der Theorie desselben.

Die mathematische Entwicklung der Gesetze des Lichtes, gegründet auf die Undulationstheorie hat im verflossenen Jahr manchen interessanten und lehrreichen Beitrag erhalten. **Cauchy**, dessen frühere Arbeiten unsere Kenntnisse in diesem Gebiete in so hohem Grade erweiterten, hat die physikalisch - mathematische Theorie des Lichtes mit mehreren neuen Abhandlungen bereichert, welche sämmtlich dasjenige Gepräge einer tiefen und scharfsinnigen Forschung tragen, das die früheren auszeichnet. Der nähere Inhalt derselben ist im wesentlichen: Eine fortgesetzte Entwicklung der allgemeinen Gesetze für die Reflexion und Refraction des Lichtes *); Bestimmung der Lichtmenge, die unter verschiedenen Einfallswinkeln von der Oberfläche undurchsichtiger Körper, insbesondere der Metalle, reflectirt wird **), so wie der Polarisation in diesem letzteren Falle ***);

---

*) Comptes rendus 1 Sem. p. 39. 114. 146. 189. 229 u. 272.

**) A. a. O. p. 553.

***) A. a. O. p. 658.

Die Lichtwellen, welche durch ein System von Molekülen fortgepflanzt werden *), nebst der Reflexion und Refraction an der Gränzfläche zwischen zweien solchen Systemen **) u. s. w. Ausführliche Berichte über derartige Arbeiten würden die Gränzen dieses Jahresberichtes überschreiten, wesshalb man sich auf eine Hinweisung auf die Abhandlungen beschränken musste. Dasselbe musste geschehen hinsichtlich verschiedener anderer Aufsätze, welche die mathematische Theorie des Lichtes betreffen, nämlich von Tovey ***) über die elliptische Polarisation; von Baden Powell ****) über die Dispersion des Lichtes; von Lubbock †) über die doppelte Refraction und von Tovey ††) über die Absorption des Lichtes.

Die konische Refraction.

Poggendorff †††) hat ein höchst einfaches Verfahren angegeben, für die experimentelle Bestätigung des merkwürdigen Phänomens, das Hamilton früher unter dem Namen der *konischen Refraction*, als ein Resultat seiner theoretischen Untersuchungen bekannt machte, und welches darin besteht, dass Licht, wenn es convergirend auf einen Arragonit fällt, in solcher Weise, dass es, nach der Brechung, in dem Krystall längs einer seiner optischen Axen fortgeht, sich nach dem Austritt zu einem Kegel ausbreitet, und, umgekehrt, wenn es unter gleicher Bedingung

*) A. a. O. p. 582.

**) A. a. O. p. 985 u. 2tes Sem. p. 1 u. 59.

***) Phil. Magazine XIV, p. 169. 321.

****) A. a. O. XIV, p. 261.

†) A. a. O. XV, p. 351.

††) A. a. O. XV, p. 450.

†††) Pogg. Ann. XLVIII, p. 461.

als cylindrisches Bündel einfällt, sich in dem Krystall zu einem Kegel erweitert und nach dem Austritt wieder einen Cylinder bildet. Um den ersten Fall dieses Phänomens darzustellen, wird ein möglichst homogener Arragonitkrystall so abgeschliffen, dass seine Endflächen winkelrecht gegen die Mittelaxe werden. Die eine dieser Endflächen belegt man mit einem durch einen feinen Nadelstich durchbohrten Blättchen Zinnfolie, bringt hinter dem andern Ende, in zweckmässigem Abstande, eine Lupe an, und richtet nun diesen Apparat gegen den hellen Himmel oder gegen eine dicht davor gehaltene Lampenflamme. Man sieht dann im Allgemeinen zwei Bilder von dem kleinen Loch, wenn man aber das Auge ein wenig herumführt, wird man leicht den Punct treffen, wo diese beiden Bilder sich zu einem hellen Ringe vereinigen, der ein kohlschwarzes Scheibchen einschliesst. Ein besonderer Umstand dabei ist, dass jedes Bild in der Mitte einen schwarzen Punct zeigt, der in dem Lichtring zu einer feinen, schwarzen, kreisförmigen Linie Anlass giebt.

Verlust von einer halben Wellenlänge durch Reflexion.

Die Versuche zur Erklärung des Farbenphänomens in den sogenannten Newton'schen durch Reflexion hervorgebrachten Farbenringen, insbesondere die complementaren Farben in diesen Ringen, während der Reflexion und des Durchgangs der Strahlen, haben bekanntlich zu der Annahme geführt, dass die Reflexion an der Hinterfläche eines die Luft an Dichtigkeit übertreffenden Mittels, von der Reflexion an der Vorderfläche, dadurch abweiche, dass das Licht in dem ersteren Falle um eine halbe Wellenlänge verzögert werde; eine Annahme, welche Fresnel

auch auf theoretischem Wege zu erklären suchte. Babinet*) hat nun ein Experiment angegeben, wodurch die Richtigkeit dieser Annahme auf eine Art bewiesen wird, die ganz unabhängig ist von jeder Hypothese über die Farbenphänomene bei dünnen Blättchen. Er lässt Lichtstrahlen, die durch eine schmale Öffnung eingelassen und durch ein Prisma, dessen brechender Winkel wenig von 180° abweicht, in zwei interferirende Bündel zerlegt worden sind, auf eine dicke Glasplatte mit parallelen Flächen fallen. Die Hinterfläche dieser Platte war zur Hälfte mit Spiegelfolie belegt, so dass man die Reflexion an dieser Hinterfläche in den drei folgenden Fällen bewirken konnte: 1) Die zwei interferirenden Bündel werden beide an dem nicht belegten Theil der Hinterfläche reflectirt; 2) das eine Bündel wird an dem belegten, das andere an dem nicht belegten Theil reflectirt. 3) beide Bündel werden an der belegten Fläche reflectirt. Das Resultat dieses Versuchs ist, dass im ersten und dritten Fall, wo die Reflexionen von gleicher Natur sind, d. h. von dem stärker brechenden auf das schwächer brechende, oder von dem schwächer brechenden auf das stärker brechende Mittel geschehen, die mittlere Interferenzfranse weiss ist, und die interferirenden Strahlen im Einklang stehen, da sie gleiche Wege durchlaufen haben; wogegen in dem zweiten Fall, da die beiden Reflexionen von entgegengesetzter Natur sind, die mittlere Franse schwarz, der Verlust einer halben Wellenlänge also sichtbar ist.

*) Pogg. Ann. XLVIII. p. 332.

Wendet man eine prismatische Glasplatte an, benetzt deren Hinterfläche, statt sie mit Folie zu belegen, bloss mit einer Flüssigkeit, die brechend genug ist, um die totale Reflexion zu verhindern, und lässt nun die Strahlen, welche die totale Reflexion an der unbelegten Fläche erlitten haben, interferiren mit denen, die an der benässten partiell reflectirt worden sind, so kann man die Wirkungen beider Reflexionen vergleichen. Man findet dadurch, dass der total reflectirte Strahl einem Strahle gleich zu achten ist, der einen *kürzeren* Weg durchlaufen hat, als der partiell reflectirte Strahl. Die Mitte der Interferenzfransen verrückt sich nämlich nach der Seite der partiell reflectirten Strahlen.

Linien im Spectrum.

Dujardin*) hat einen Apparat angegeben, der bestimmt ist, die schwarzen Linien im Spectrum ohne Beihülfe des Fernrohrs sichtbar zu machen. Er besteht aus einem Rohr von etwa 20 Centimeter Länge, das am einen Ende mit einer Platte geschlossen ist, worin sich ein Schlitz von ungefähr ½ Millimeter Breite befindet. Dieses Rohr wird gegen das Tageslicht gerichtet, in der Weise, dass die durch die Öffnung einfallenden Strahlen das Auge treffen, nachdem sie durch ein am andern Ende des Rohrs angebrachtes System von Prismen stark abgelenkt worden sind.

Neues Verfahren den Refractionsindex bei Flüssigkeiten zu bestimmen.

Babinet**) hat einen Apparat beschrieben, den er construirte, um den Refractionsindex der Flüssigkeiten leicht und schnell zu bestimmen. Der Apparat besteht aus einer convexen

*) Pogg. Ann. XLVIII. p. 334.
**) L'Institut, p. 218.

Linse und einer ebnen Glasplatte, welche so mit einander verbunden sind, dass die zu untersuchende Flüssigkeit zwischen beiden eingeschlossen werden kann. Eine einfache Formel giebt dann den Refractionsindex nach vorhergegangner Abmessung der Brennweite des Systems.

Polarisation. Im vorhergehenden Jahresberichte Seite 68 wurde angeführt, dass Forbes zu seinen Versuchen über die Wärme-Polarisation dünne Glimmerscheiben anwende, welche durch heftiges Erhitzen so zerspalten worden seien, dass sie eine Schicht von aufeinander liegenden äusserst dünnen Blättchen bildeten. In diesem Zustande reflectiren die Glimmerscheiben stark das Licht und ihre Oberfläche scheint vollen Metallglanz zu besitzen. Forbes *) hat nun den Einfluss einer solchen Glimmerscheibe auf das Licht untersucht, welches von seiner Oberfläche reflectirt wird und hat dabei gefunden: 1) dass dieses reflectirte Licht eine grosse Intensität besitzt und in der Einfallsebene nur eine geringe Polarisation erlitten hat; 2) dass die Reflexion derjenigen von Metallflächen darin gleicht, dass wenn polarisirtes Licht von dieser Glimmerscheibe reflectirt wird, während die Reflexionsebene gegen die ursprüngliche Polarisationsebene geneigt ist, das Licht eine elliptische Polarisation erfährt. Lloyd **) legt diesem Experiment eine grosse Wichtigkeit bei, nicht nur weil es ein einfaches Mittel gewährt, die elliptische und Cirkular-Polarisation des Lichtes zu erhalten, sondern hauptsächlich weil es alle die-

*) L'Institut, p. 366.
**) A. a. O. p. 367.

sen interessanten Theil der physikalischen Optik betreffende Untersuchungen wesentlich unterstützt. Lloyd's Erklärung von diesem Phänomen geben wir mit seinen eignen Worten wieder.

„Wenn das Licht elliptisch oder kreisförmig polarisirt werden soll, so muss man bekanntlich dahin zu wirken suchen, dass beide Strahlen in verschiedenen Phasen zusammentreffen, oder, um die gewöhnliche Redeform zu gebrauchen, dass der eine um die Hälfte oder um einen proportionalen Theil einer Wellenlänge beschleunigt *werde*, während der andere in derselben oder in *einer* anderen Weise verzögert wird. Im vorliegenden Falle nun ist dieser Bedingung, in einem weit grösseren Verhältnisse, als nach den anderen Verfahrungsarten, für diejenigen Strahlen Genüge geleistet, welche nach der Reflexion an der ersten Oberfläche dieser dünnen Glimmerblättchen mit solchen Strahlen zusammentreffen, die das oberste Blättchen durchdrungen haben und von den unter liegenden reflectirt wurden. Es ist augenscheinlich, dass auf diese Art die nothwendige Bedingung der Beschleunigung oder der Verzögerung der Strahlen erfüllt wird, und die ausserordentliche Menge überaus feiner Blättchen, die nach der Methode des Herrn Forbes in der Glimmerscheibe gebildet werden, übersteigt bei weitem alles was man durch Anwendung von mechanischen Hülfsmitteln irgend zu erzielen hoffen könnte."

„Es giebt noch einen andern Gesichtspunct unter welchem nach meiner Ansicht, Forbes Untersuchungen die glücklichsten Folgen haben müssen; ich meine die Frage über die innere Struk-

tur der Metalle. Joung, mit seinem gewöhnlichen Scharfsinn hat, in Folge der wohlbekannten Thatsache, dass dünne Goldblättchen das grüne Licht durchlassen, längst vermuthet, dass die Oberflächen aller Metallplatten aus äusserst feinen Blättchen bestehen, welche durchdringlich sind für das Licht, und dass ihr Polarisationsvermögen gerade von dieser eigenthümlichen Struktur abhängt. Fresnel hat diese Idee verfolgt und die Art nach welcher unter dieser Voraussetzung die Polarisation statt finden muss, mathematisch entwickelt. Die gegenwärtigen Untersuchungen rechtfertigen nicht nur diese Ansicht, die man bisher nur als eine Hypothese betrachtete; sondern sie zeigen auch, wie man, unter gewissen Bedingungen, die elliptische und Circular-Polarisation durch ein ähnliches Verfahren, wie die gewöhnliche geradlinigte Polarisation, erhalten kann.

Rotationsvermögen des Quarzes.

Gaudins gelungener Versuch, Quarz vollkommen zu schmelzen, dessen im anderen Berichte erwähnt worden ist, hat Biot*) Veranlassung gegeben, sich mit Erörterung der Frage zu beschäftigen, ob die Eigenschaft des Quarzes, die Polarisationsebene zu drehen, dessen Partikeln angehört, oder nur eine Folge ist von der Art der Anordnung derselben durch die Krystallisation. Da alle Körper, in denen man bis jetzt Rotationsvermögen entdeckt hat, und bei welchen man sich die Gewissheit verschaffen konnte, dass es molekulär ist, wenigstens einen Bestandtheil organischen Ursprungs enthalten, so hält es Biot nicht

*) Comptes rendus 1 Sem. p. 683.

für wahrscheinlich, dass diese Eigenschaft zum Wesen der Kieselerde-Partikeln gehöre, weil diese dann eine Ausnahme von allen andern unorganischen Körpern bilden würden. Durch Schmelzen erhaltne Blättchen eines Quarzes, in welchem vorher das Rotationsvermögen wirklich betrachtet wurde, hatten nach dem Schmelzen jede Spur von dieser Eigenschaft eingebüsst. Indessen konnte es sein, dass eine ursprünglich den Partikeln innewohnende Fähigkeit, durch den Schmelzprocess selbst, verändert oder sogar gänzlich aufgehoben *werde*; Biot glaubte daher versuchen zu müssen, *den* Zusammenhang zwischen den Quarzpartikeln auch auf eine andere Weise zu lösen, und dann die Einwirkung zu untersuchen, welche sie auf die Lage der Polarisationsebene ausüben. Kieselerde, zu dem Ende in Kali gelöst, zeigte aber nicht die geringste Spur von Rotationsvermögen. Biot zieht eine weitere Stütze für seine Ansicht, dass das Rotationsvermögen des Quarzes entspringe aus der Anordnung der Partikeln in den Krystallen, aus dem Umstande, dass verschiedene Mineralien, in welchen Kieselerde im nicht krystallisirten Zustande vorkommt, wie im Resinit und Opal, keine Verrückung der Polarisationsebene bewirken. Den entscheidensten Beweis dafür glaubt er jedoch zu finden, in dem, der Richtung nach entgegengesetzten, aber hinsichtlich der Stärke ganz gleichen Rotationsvermögen verschiedener Quarzkrystalle, so wie in dem von Herschel entdeckten Zusammenhange zwischen der Richtung, in welcher die Polarisationsebene rotirt, und der äusseren Form des Krystalls.

Anwendung des polarisirten Lichtes bei mikroscop. Untersuchungen.

Bei der Versammlung der Skandinavischen Na-

turforscher zu Gothenburg, 1839, zeigte Boeck*) eine höchst interessante Anwendung des polarisirten Lichtes bei mikroscopischen Untersuchungen. Um einen deutlichen Begriff von der grossen Wichtigkeit zu geben, welche diese Anwendung bei anatomischen und physiologischen Forschungen haben muss, mag ein Auszug aus dem was Boeck hierüber anführte, hier eine Stelle finden. Wenn man auf die gewöhnliche Weise mit Beihülfe des Mikroscops organische Gegenstände untersucht, so lassen sich die verschiedenen Theile derselben nur dadurch unterscheiden, dass sie ungleiche Farbe und Durchsichtigkeit und ungleiches Lichtbrechungsvermögen besitzen. Wenn diese Eigenschaften fehlen, so scheint der Gegenstand in seiner Zusammensetzung homogen zu sein. Durch ältere Versuche, ursprünglich von Brewster herrührend, weiss man, dass mehrere organische Stoffe die Eigenschaft besitzen, das polarisirte Licht auf dieselbe Art zu depolarisiren, wie diess von den doppeltbrechenden Krystallen geschieht. Diese Eigenschaft findet sich bei mehreren Arten der Hornsubstanz; bei der Knochen- Knorpel- und Zahnsubstanz; den Fasern der Zellgewebe, Muskeln und Sehnen; mehreren Arten von Pflanzenfasern u. s. w. Befindet sich also in einer organischen Substanz, deren Struktur man untersuchen will, eine solche mit Depolarisationsvermögen begabte Masse, so kann man dieselbe, so lange ihre Dünne nicht unter einer gewissen Gränze liegt, leicht entdecken, wenn man mit

*) Förhandlingar vid Skand. Naturf. möte i Götheborg, p. 107.

dem Mikroscop einen Lichtpolarisationsapparat verbindet. Man kann zu diesem Zwecke zwei Turmalinplatten gebrauchen, wovon die eine unter den Objectträger des Mikroscops, die andere über das Okulare, in der Weise gelegt wird, dass die Axen beider Krystallplatten einander in einem rechten Winkel durchkreuzen. Wenn die Turmalinplatten eine der Stärke des einfallenden Lichtes angemessene Dicke haben, so erscheint das Sehfeld des Mikroscops dunkel. Bringt man nun auf den Objectträger, also zwischen die Turmalinplatten ein Stück Haar, einige Holz- oder Muskelfasern, so findet man, dass, wenn die Längenrichtung des Haars oder der Fasern, mit einer der Axen der Turmalinplatten zusammenfällt, das Sehfeld dunkel bleibt; schneidet aber die Längenrichtung die Axen der Turmaline unter einem Winkel, insbesondere unter 45°, so erscheint der Gegenstand leuchtend auf einem dunklen Grunde. Finden sich in dem betrachteten Gegenstande mehrere über einander liegende und einander durchkreuzende Fasern, so wird ein Theil davon sichtbar und ein anderer unsichtbar, je nach ihrer Lage zu den Axen der Turmalinplatten. Wenn man nun die Platte, worauf der Gegenstand liegt, oder auch die beiden Turmalinplatten umdreht, so kann leicht eine gewisse Richtung desselben ausfindig gemacht werden, die abhängig von seiner materiellen Zusammensetzung, das Phänomen der Depolarisation bedingt. Diese Richtung, welche bei Krystallen deren optische Axe bezeichnet, oder welche bei einigen die Mittellinie zwischen zweien Axen bildet, kann, da sie bei organischen Stoffen mit der Längenrichtung der deutlich ausgebildeten

Fasern zusammenfällt, *Faserrichtung* genannt werden. Im Allgemeinen ist es leicht auf die hier beschriebene Weise, unmittelbar durch das Depolarisationsphänomen die Faserrichtung in einem Gegenstande zu bestimmen, sobald die Längenerstreckung der Faserbündel mit der hier sogenannten Faserrichtung (nämlich mit der optischen Axe) übereinstimmt; aber es sind Fälle denkbar wo das Gegentheil statt findet. Eine grosse Menge sehr kurzer Fasern können z. B. so neben einander geordnet sein, dass sie ein Band bilden, in welchem die Faserrichtung winkelrecht gegen die Längenerstreckung ist. Wenn das Depolarisationsphänomen nicht von der äusseren Form, sondern nur von der Molekularzusammensetzung einer Substanz abhängig ist, so gewährt dasselbe auch eine Möglichkeit, in gewissen organischen Substanzen eine, wenn man sie so nennen will, vollkommene Zusammenverwachsung von Fasern zu einer grössern Fläche zu entdecken, in welcher also die Fasern, ohne mechanisch gesondert werden zu können, gleichwohl das Licht ganz so wie eigentliche Fasern depolarisiren. In einem solchen Falle kann man zwar mit voller Sicherheit ermittlen, dass die Faserrichtung nothwendig mit einer von zweien einander rechtwinklich durchkreuzenden Linien parallel sein muss; aber mit welcher, lässt sich nicht unmittelbar angeben. Um dessen ungeachtet die Faserrichtung mit Sicherheit ausfindig zu machen, muss man einen Umweg einschlagen. Platten von doppeltbrechenden Substanzen können bekanntlich im polarisirten Lichte mit verschiedenen, oft lebhaften Farben erscheinen. Nimmt man z. B. eine Platte von leicht

spaltbarem Gypse, von ungefähr $\frac{1}{2}$ Millimeter Dicke, so zeigt sie sich, in einer gewissen Richtung zwischen die Turmalinplatten gelegt, mit weissem Lichte, oder eigentlich mit der Farbe, die den angewendeten Turmalinen eigenthümlich ist. Dasselbe gilt auch für eine Platte von $\frac{3}{100}$ Millimeter Dicke. Alle Scheiben, deren Dicke zwischen diesen beiden Gränzen liegt, zeigen sich stets mit einer oder der andern Farbennüance, und es ist gleichgültig, ob die einer gewissen Farbe entsprechende Dicke, durch eine einfache Platte, *oder durch* mehrere auf einander liegende dünne *gebildet* wird, insofern nur alle optischen Axen *parallel* bleiben. Hat man daher eine Krystallplatte, die z. B. das Licht mit citronengelber oder orangegelber Farbe depolarisirt, und legt man auf dieselbe einen kleinen Bündel Sehnenfasern, der so dünn ist, dass er an und für sich selbst das Licht mit weisser Farbe depolarisirt, so erscheint dieses Faserbündel roth gefärbt, in sofern nämlich seine optische Axe oder seine Faserrichtung mit der Axe der Krystallscheibe gleichlaufend ist. Die organische Substanz wirkt hier wie eine Vermehrung in der Dicke der Platte. Legt man dagegen die Faserbündel so, dass seine Faserrichtung winkelrecht mit der Axe der Krystallplatte wird, so entsteht eine Farbe, die einer Verminderung in der Dicke der letzteren entspricht; d. h. grün oder blau. Legt man auf die gelbgefärbte Platte ein V förmig gebognes Faserbündel, so zeigt sich der eine Theil desselben roth, und der andere grün; und, gleichgültig ob man nun die Längenrichtung des Faserbündels erkennt oder nicht, kann man jetzt mit der grössten Leichtig-

keit die Faserrichtung bestimmen. Sobald also nur die Fasern, welche in eine gewisse Lage zu den Axen der Turmalinscheiben gebracht sind, leuchtend erscheinen, und diejenigen welche sich in einer gewissen Lage zu der Axe des eingeschalteten Gypsblättchen befinden, eine bestimmte Farbe zeigen, so kann man alsbald mit einem Blicke die Faserrichtung in einer Membran unterscheiden, selbst wenn die Fasern eine sehr unregelmässige Lage gegeneinander besitzen.

Depolarisation des Lichts durch lebende Thiere.

Goddard *) hat sich mit Versuchen ähnlicher Art beschäftigt und dieselben auch auf lebende Thiere ausgedehnt. Er benutzte hierbei sein sogenanntes *Polariscop*, im Wesentlichen ein Spiegel-Polarisationsapparat, der an einem gewöhnlichen Hydrogen-Oxygen Mikroscop angebracht ist. Das von Goddard untersuchte lebende Thier war die Larve oder Puppe von einer Art Mücke (Corethra plumicornis) welche man, wenn sie vorkommt, in grosser Menge in Teichen findet, die aber sonst nicht verbreitet ist. Um das Depolarisationsvermögen dieses Thiers zu untersuchen setzte Goddard dasselbe, in Wasser, auf den Objectträger seines Polariscops. Er fand dann, dass wenn das Thier mit Kopf und Schwanz in der ursprünglichen Polarisationsebene lag, die Wand vor dem Polariscop dunkel wie vorher blieb; aber wenn die Längenrichtung des Thiers mit der genannten Ebene einen Winkel von 45° bildete, so trat ein sehr glänzend erleuchtetes und gefärbtes Bild des Thiers hervor, dessen in-

---

*) Pogg. Annal. Ergänz. Band, p. 190; Phil. Mag. XV, p. 152.

nere Strucktur sich sehr genau erkennen liess. Der Rogen von mehreren grösseren Fischarten und einige kleine durchsichtige Fische verhalten sich auf dieselbe Weise.

Irradiation.

Plateau *) der sich seit mehreren Jahren her mit den physiologischen Phänomenen des Sehens beschäftigt, hat nun der Akademie der Wissenschaften zu Brüssel eine ausführliche Arbeit vorgelegt, worin er die uralte, obschon nicht von Jedermann erkannte Erscheinung zu erörtern sucht, welche den Namen *Irradiation* erhalten hat, und die darin besteht, dass leuchtende oder stark beleuchtete Gegenstände, umgeben von einem dunkelen Grund, vergrössert, dahingegen dunkle Gegenstände auf hellem Grunde verkleinert erscheinen. Als ein Beispiel der Irradiation pflegt man das Ansehen des Mondes kurz nach Neulicht anzuführen. Der von der Sonne beleuchtete Bogen scheint dann einem Kreise von grösserem Halbmesser anzugehören, als der übrige durch Reflection von der Erde schwach erhellte Theil des Mondes. Plateau giebt zuerst eine historische Übersicht der Ansichten früherer, älterer sowohl, wie neuerer Verfasser über diese Materie, und geht dann über zu einer ausführlichen Beschreibung seiner eignen Versuche und der daraus hervorgegangenen Resultate. Diese letzteren sind hauptsächlich folgende:

1) Die Ocular-Irradiation ist bemerkbar bei jeder Entfernung des sie erzeugenden Gegenstandes, von der kürzesten des deutlichen Sehens bis zu jeder beliebigen.

---

*) Pogg. Annal. Ergänz. Band. p. 79. 194.

2) Sie nimmt zu bei fortgesetzter Betrachtung des Gegenstandes.

3) Zwei neben einander liegende Ocular-Irradiationen, die in entgegengesetzter Richtung zu wirken streben, schwächen einander oder heben sich sogar ganz auf. Es geschieht diess um so vollständiger, je näher die Ränder der hellen Räume, von denen die beiden Irradiationen ausgehen, zusammenliegen.

4) Die Ocular-Irradiation ist bei verschiedenen Personen quantitativ sehr verschieden.

5) Sie ist, gemessen nach dem Gesichtswinkel den sie umspannt, unabhängig von der Entfernung; dagegen nach dem scheinbaren Linearmaasse abgeschätzt, oder relativ zum scheinbaren Durchmesser des Gegenstandes, wächst sie proportional mit der Entfernung.

Plateau's theoretische Erklärung von der Irradiation ist ganz und gar physiologisch und stimmt sehr nahe überein mit den bereits von Kepler angedeuteten und von Cartesius vollständig entwickelten Erklärungsgründen des Phänomens. Das Princip, worauf diese Erklärung beruht, hält Plateau für so einfach, dass man, wie er meint, die Existenz der Irradiation à priori müsste voraussehen können, wenn sie bisher unserer Aufmerksamkeit entgangen wäre. Wir wollen dieses Princip hier mit seinen eignen Worten anführen: „Gesetzt, es werde ein leuchtender oder beleuchteter Gegenstand auf einem vollkommen schwarzen Grund unverwandt betrachtet. Das von diesem Gegenstand ausfliessende Licht wird ein bestimmtes Stück der Netzhaut treffen, und der Rest des Organs wird durchaus keine unmittelbare Er-

regung erleiden. Ist es aber denkbar, dass die Theile der Netzhaut, welche den direkt erregten Theil zunächst umgeben, in völliger Ruhe bleiben? Man kann nicht annehmen, dass ein Zustand von kräftiger Erregung und der Zustand völliger Ruhe sonach auf demselben Organ in unmittelbarer Berührung stehen. Man wird also à priori zu dem Glauben geführt, dass rings um das Bild des Gegenstandes sich etwas zeigen müsse, welches den allmäligen Übergang macht zwischen dem Erregungszustand des der direkten Einwirkung des Lichts unterworfenen Theils der Netzhaut und dem Ruhezustand der entfernteren Theile. Wie nun auch dieser Uebergang geschehe, so muss man es doch für höchst wahrscheinlich halten, dass sich die Erregung rings um den vom Licht getroffenen Raum bis zu einem mehr oder weniger grossen Abstande fortpflanze, ohne ihre Natur zu ändern, und dass daraus die Empfindung eines vergrösserten Bildes entstehen müsste."

Plateau scheint hier eine Art *aktiver* Mitwirkung der Netzhaut beim Sehen anzunehmen, und unter dieser Voraussetzung muss die angeführte Argumentation gewiss als richtig angesehen werden. Wenn man aber jener, wie es am natürlichsten zu sein scheint, nur eine *passive* Rolle bei dem Phänomen beimisst, oder eine Empfänglichkeit für alles was ihre Oberfläche berührt, ohne dabei selbst irgend thätig Theil zu nehmen, so muss man zu einem ganz andern Resultate gelangen. Unter dieser letzteren Voraussetzung müsste ein solcher Seiteneinfluss, dessen Stattfinden hier in Frage gestellt ist, anstatt à priori angenommen werden zu können, gerade umgekehrt

eine Art Unvollkommenheit des Organes zu erkennen geben, dergleichen wir in der Natur durchaus nicht als Regel anzutreffen gewohnt sind, wohl aber bisweilen als Ausnahme. Als Beleg für das Stattfinden einer solchen Seitenfortpflanzung der Lichteindrücke beruft sich Plateau auf ein vor längerer Zeit von Brewster zu gleichem Zwecke angeführtes Factum. Es ist nämlich bekannt, dass eine Stelle auf der Retina, welche dem Sehnerven entspricht und die man punctum coecum genannt hat, unempfindlich ist gegen die direkte Einwirkung des Lichts. Man lege einen kleinen weissen oder gefärbten Gegenstand auf schwarzen Grund, schliesse das eine Auge, und richte das andere so dass das Bild des Gegenstandes auf die erwähnte Stelle der Netzhaut fällt, so scheint derselbe zu verschwinden. Macht man nun denselben Versuch mit einem schwarzen Gegenstande auf weissem oder farbigem Grunde, so scheint er auch in diesem Falle zu verschwinden und die Stelle welche er einnimmt, die Farbe des umgebenden Grundes zu besitzen. Brewster sowohl wie Plateau sehen in diesem Versuche einen unbedingten Beweis, dass der das punctum coecum umgebende Eindruck sich durch Seitenfortpflanzung auf diesen ausbreiten müsse. Wir wollen nun ein anderes Experiment anführen, welches nicht durch die Annahme einer Seitenfortpflanzung erklärt werden kann. Man ziehe auf ein Papier zwei gerade Linien, die eine in der Verlängerung der andern, so dass zwischen beiden eine Lücke von $1/_3$ Zoll bleibt. Mit einem andern Stück Papier, worauf sich ein schwarzer Fleck befindet, bedecke man dann diese Linien, so dass der Fleck

mitten über die Lücke zu liegen kommt; hierauf richte man denselben auf die gewöhnliche Art gegen das punctum coecum, bis er verschwindet. Wird dann der obere Papierstreifen weggenommen, so glaubt man eine schwarze Linie ohne Unterbrechung zu sehen. Unter der Voraussetzung einer Seitenfortpflanzung der Lichteindrücke, sollte aber die dem punctum coecum entsprechende Stelle weiss erscheinen, indem bei weitem der grösste Theil der Umgebung vom weissen Lichte des Papiers getroffen wird. Der Grund muss daher in *einem ganz* andern Umstande gesucht werden; und *einen* solchen finden wir in einer Art von *Urtheil*, welches dem *Begriffe*, den man durch das Sehen auffasst, nothwendig vorausgegangen sein muss. Wenn wir unsere Augen gegen einen entfernten Gegenstand richten, so erhalten wir durch das Sehen einen Begriff von dessen Gestalt, Grösse, Entfernung u. s. w. Aber keiner dieser Begriffe kann von dem andern isolirt hervorgehen, weil sie alle von einander abhängig sind. Daher muss denselben nothwendig ein Urtheil vorangehen, bei welchem bereits gewonnene Kenntnisse vom Gegenstande, oder dessen Uebereinstimmung mit andern schon bekannten, die Stärke der Beleuchtung, von Schatten und Licht u. s. w. als wesentlich bestimmende Elemente eine Rolle spielen. Ein Irrthum in einem dieser Begriffe, muss nothwendig Irrthum in den übrigen mit sich führen. Es liegt in der Natur der Sache, dass man hierbei geneigt sein wird, die leitenden Elemente auf die einfachste und wahrscheinlichste Weise zu combiniren, und gerade diese Geneigtheit ist es, worauf die Erklärung von optischen Illusionen

beruht; indem diese durch jeden Umstand hervorgerufen werden, welcher irgend auf die Elemente einwirkt, die bei der Bestimmung des Totaleffectes von Einfluss sind. Um nun dieses Raisonnement auf die Erklärung des zuletzt erwähnten Experimentes anzuwenden, müssen wir uns erinnern, dass in demselben die Bilder der beiden schwarzen Linien, die eine in der Verlängerung der andern auf dem empfindlichen Theil der Retina liegen, und dass die Lücke zwischen denselben auf diejenige Stelle fällt, welche für jeden Lichteindruck unempfindlich ist; dass folglich der Totaleindruck ganz derselbe ist, mögen nun die Linien unterbrochen oder zusammenhängend sein. Aus der oben gemachten Voraussetzung, dass man immer geneigt ist, von dem unmittelbaren Eindrucke auf das Organ, den einfachsten und wahrscheinlichsten Begriff zu folgern, ergiebt sich dann von selbst, dass die Linien sich ohne Unterbrechung fortzusetzen scheinen. Ganz auf dieselbe Art kann man nun erklären, warum man in dem Brewster'schen Experimente die dem punctum coecum entsprechende Stelle, gerade so wie die Umgebungen gefärbt zu sehen glaubt. Man könnte diese beiden Fälle mit dem vergleichen, wenn man im Dunklen, die beiden Hände vor sich ausgestreckt, eine Stange oder eine Wand berührt. Ohne gerade die ganze Fläche derselben überfahren zu haben, ist man dann gleichwohl der Meinung, dass sich diese Stange oder Wand zwischen den unmittelbar berührten Stellen fortsetze.

Durch alles diess scheint mir der angeführte Beweis für die Existenz einer Seitenfortpflanzung, wo nicht widerlegt zu werden, doch wenigstens

seine beweisende Kraft zu verlieren. Bei Gelegenheit der Mittheilung von Plateau's Untersuchungen an die französische Akademie hat Arago *) Zweifel gegen die Richtigkeit der von Plateau gegebenen theoretischen Erklärung geäussert, und dabei selbst eine andere aufgestellt, die auf der Annahme eines unvollkommenen Achromatismus des Auges beruht. In diesem Falle müsste natürlich das Bild eines leuchtenden Gegenstandes mit einem hellen Bande umgeben sein, welches zur Vermehrung seiner scheinbaren Grösse beitragen würde. Plateau **) hat jedoch, wie es scheint, genügende Beweise beigebracht, dass das Irradiationsphänomen aus dieser Ursache nicht entstehen kann. Er hat erstens erinnert, dass in diesem Falle die Kanten des Gegenstandes nothwendig gefärbt erscheinen würden, was jedoch der Erfahrung widerstreitet. Aber als die entscheidenste Widerlegung von Arago's Ansicht betrachtet er einen direkten Versuch, den er angestellt hat und auf welchen er sich bezieht. Er bestimmte nämlich die Grösse der Irradiation von einem durch beinahe ganz homogenes Licht beleuchteten Gegenstande, und fand dann dieselbe genau eben so gross, wenn dieser Gegenstand von einem gleich intensiven weissen Lichte beleuchtet wurde. Diess würde aber ganz unmöglich sein, wenn das Phänomen von einer Mangelhaftigkeit des Achromatismus herrührte. Dieser Versuch möchte wohl eine entscheidende Widerlegung sein von Arago's Ansicht. Aber daraus folgt doch nicht unbedingt,

*) Comptes Rendus 1 Sem. p. 713.

**) A. a. O. p. 883.

dass Plateau's Erklärung die richtige sein muss. — Eine andere ganz wahrscheinliche, aber bisher nicht geprüfte Erklärung des Phänomens besteht darin, dasselbe als ein Diffractionsphänomen zu betrachten. Es ist nämlich jetzt eine sowohl theoretisch wie praktisch ausgemachte Wahrheit, dass das im Focus eines ganz fehlerfreien achromatischen Convex-Glases entstandene Bild von einem glänzenden, scharf begränzten Gegenstand, selbst nicht scharf begränzt ist; dass auf der Stelle, wo geometrisch betrachtet, die Gränze des Bildes sein müsste, die Lichtstärke nur halb so gross ist, als weiter einwärts, und dass dieselbe von dieser Stelle aus gegen das Bild hin stetig zunimmt, von demselben ab-sich vermindert. Die scheinbare Gränze des Bildes muss daher auf der Stelle des schwächsten Lichteindrucks liegen, der noch von dem Sehorgan empfunden werden kann, und wird sich um so mehr erweitern, je intensiver das Licht ist, und je empfindlicher das Auge. Wenn wir nun das Auge als ein dem Fernrohr ähnliches optisches Instrument ansehen, so muss in dem Focus desselben, d. h. auf der Retina, von jedem stark leuchtenden Gegenstande ein vergrössertes Bild entstehen und folglich die Wirkung unter Umständen allerdings derjenigen des beobachteten Irradiationsphänomens gleich werden. Um zu prüfen in wie weit diese Wirkung auch quantitativ mit Plateau's Beobachtungen übereinstimmen kann, bedarf es nur einer Zuratheziehung von Schwerdt's interessanter und lehrreicher Abhandlung über die Diffractionsphänomene *). Wir finden da auf Seite 143:

*) Die Beugungserscheinungen, von Schwerdt.

1) dass die betreffende Vergrösserung des Bildes, im Winkel gemessen, unter übrigens gleichen Umständen, dem Durchmesser der Objectiv-Oeffnung umgekehrt proportional ist, und

2) dass dieselbe für eine Objectiv-Oeffnung von 1 Pariser Zoll Durchmesser und im Sonnenlichte bis zu 10 Sekunden beträgt. Wenn wir nun die Oeffnung der Pupille zu etwa $1/_{10}$ Paris. Zoll annehmen, so muss die Vergrösserung des Sonnenbildes im Auge auf 100″ oder auf 1′ 40″ steigen. Für minder stark beleuchtete Gegenstände müsste sie also weniger als 1′, 40″ betragen. Vergleichen wir nun hiermit die Messungen bei Plateau's Versuchen, wobei als leuchtender Gegenstand diente ein durch einen Ausschnitt in einem Blatt Papier begränzter Theil des hellen Himmels, so finden wir bei einer Person eine Vergrösserung von 1′ 17″, bei einer andern von 57″, bei einer dritten von 48″ u. s. w., und folglich alle innerhalb der vorhin theoretisch bestimmten Gränze.

Wheatstone's Stereoscop.

Die Physiologie des Gesichtssinnes ist auch von einer andern Seite, von Wheatstone *) auf eine sehr interessante Weise bearbeitet worden. Bekanntlich hat man bisher allgemein das Sehen mit zwei Augen durch die Annahme zu erklären gesucht, dass jeder Punct auf der Nervenhaut eines Auges einen correspondirenden Punct auf derjenigen des andern Auges besitze, dergestalt dass die Lichteindrücke, welche gleichzeitig auf zweien solchen entsprechenden Puncten statt finden, von dem Sehenden genau so aufgefasst würden, als ob sie von demselben leuchtenden Puncte

*) Pogg. Annal. Ergänz. Band, p. 1.

ausgegangen wären. Der mit zwei Augen betrachtete Gegenstand würde folglich, dieser Ansicht gemäss, nur dann als einfach aufgefasst werden können, wenn jeder Punct von den in beiden Augen erzeugten Bildern je die correspondirenden Puncte auf den beiden Nervenhäuten bedeckt; eine Bedingung die natürlicherweise voraussetzt, dass die in beiden Augen entstandenen Bilder einander vollkommen gleich sind. Wheatstone bemerkt jedoch sehr richtig, dass diese Gleichheit nur zwischen den Bildern solcher Gegenstände statt finden kann, die von dem Sehenden so weit entlegen sind, dass die Richtungen der optischen Axen beider Augen parallel angesehen werden dürfen. Das in einem Auge entstandene Bild von einem Gegenstande ist, wie leicht einzusehen, die perspectivische Projection desselben auf einer mit der optischen Axe des Auges winkelrechten Ebene, und kann daher mit dem, welches im andern Auge entstanden ist, nicht übereinstimmend werden, wenn der Gegenstand so nahe liegt, dass die beiden Sehaxen bemerkbar convergirend werden. Die Ungleichheit zwischen den Bildern muss natürlich um so viel grösser werden, je näher der Gegenstand gelegen ist, und mithin gerade in der deutlichsten Sehweite am grössten seyn. Wheatstones Erklärung, warum man auch in diesem Falle den Gegenstand einfach sieht, gründet sich auf dieselbe Annahme, die wir schon bei der Mittheilung von Plateau's Versuchen anführten; diejenige nämlich, dass der durch das Sehen erhaltne Begriff ein Urtheil voraussetzt, welches alle auf dem Sehorgan entstandenen Eindrücke in Ver-

bindung bringt. Um von einem Gegenstande durch eine geometrische Zeichnung eine richtige Vorstellung zu geben, muss man denselben zeichnen, so wie er von zwei verschiedenen Gesichtspuncten aus erblickt wird. Die beiden in den Augen entstandenen ungleichen Bilder können nun angesehen werden als zwei dergleichen von verschiedenen Gesichtspuncten aus aufgenommene Abbildungen; und vermittelst dieser Combination bekommt man durch das Urtheil einen vollständigen Begriff vom Gegenstande. Um die Richtigkeit dieses Raisonnements zu beweisen, gebraucht Wheatstone unter andern ein sinnreiches und höchst einfaches Instrument, welches er *Stereoscop* genannt hat; eine Benennung, wodurch er die Eigenschaft desselben, körperliche Figuren darzustellen, andeuten will. Die Einrichtung dieses Instrumentes ist in der Hauptsache die folgende: Vier Brettchen sind so zusammengefügt, dass sie einen vierkantigen Kasten ohne Deckel und Boden, von ungefähr 18 Zoll Länge und 5 Zoll Breite und Höhe bilden. Dieser Kasten wird auf eine seiner langen Seiten gestellt und zwischen den beiden schmalen Seiten, in gleichem Abstande von jeder, ein Träger angebracht der zwei Spiegel trägt, welche unter einander einen rechten Winkel, dagegen mit einer den Seitenwänden parallelen Ebene einen Winkel von 45° bilden und deren Spiegelflächen den letzteren zugekehrt sind. Werden nun vor den vertikal stehenden schmalen Brettchen, in eigens zu diesem Zwecke vorhandene Falzen, weisse Pappscheiben eingeschoben, so müssen die Bilder derselben, in der Weise betrachtet, dass jedes Auge nur in einen Spiegel blickt, wie in einerlei Ebene

zu liegen scheinen. Befindet sich auf diesen Pappscheiben irgend eine Figur aufgezeichnet, auf beiden dieselbe, und rückt man die eine von ihnen, in mit sich selbst paralleler Richtung hin und her, bis dass die beiden Bilder an derselben Stelle zusammentreffen, so erblickt man mit beiden Augen gleichwohl nur eine einzige ebene Figur, die mit der auf den Pappscheiben abgebildeten vollkommen übereinstimmt. Wenn dagegen beide Zeichnungen nicht congruent sind, sondern die Projectionen einer körperlichen Figur vorstellen, die mit jedem Auge verschieden gesehen wird, so sieht man auch in diesem Falle doch nur eine einzige Figur; aber nicht wie vorher, eben, sondern man glaubt jetzt, bis zur vollkommensten Täuschung einen wirklichen Körper vor sich zu haben. — Eine sehr merkwürdige Bestätigung dafür, dass alle Umstände bei dem unmittelbaren Sehen, als bestimmende Elemente zu dem endlich aufgefassten Begriffe über den erblickten Gegenstand, beitragen, findet man, wenn man die eine oder andere Figur in einer sich selbst parallelen Richtung verrückt. Beide Bilder können dann begreiflich nicht eigentlich mehr auf derselben Stelle zusammentreffen. Jedoch wenn die Verrückung langsam und allmälig geschieht, so ändert man unwillkührlich die relative Stellung der beiden Sehaxen, so dass die Figur dennoch einfach erscheint. Jedoch Grösse und scheinbare Entfernung derselben scheinen jetzt ganz verschieden mit vorher; sie erscheint nämlich grösser und entfernter, wenn die Verrückung in einer solchen Richtung geschieht, dass die Sehaxen weniger convergirend werden, und umgekehrt kleiner und näher, wenn eine Ver-

rückung in entgegengesetztem Sinne stattfindet. Der Grund hiervon ist sehr einfach; der Abstand eines in der Nähe gesehenen Gegenstandes wird nämlich hauptsächlich nach der grösseren oder geringeren Convergenz der Sehaxen beurtheilt, seine Grösse dagegen gemeinschaftlich nach dem Abstande und dem Sehwinkel, unter welchem er sich zeigt; dieser letztere bleibt natürlicherweise hier stets unverändert, weil das Bild der Zeichnung immer in derselben wirklichen Entfernung vor dem Auge bleibt. Während Entfernung und Grösse *auf diese* Art scheinbar verändert werden, *verändert sich* auch, aus leicht zu ersehendem Grunde die Gestalt, und zwar so bedeutend, dass z. B. eine Figur, die in einer gewissen relativen Stellung vor den beiden Spiegeln, sich als eine, in etwa 5 bis 6 Zoll Abstand gesehene, abgestutzte, vierseitige Pyramide von geringer Länge zeigt, die ihre Grundfläche dem Sehenden zuwendet, in einer andern Stellung als ein in doppelt so grosser Entfernung gelegenes Parallelopiped erscheint, und zwar mit verdoppelter Breitendimension und einer Länge, die das 5 bis 6fache der Breite beträgt.

Richtungslinien beim Sehen.

Eine von Volkman schon vor längerer Zeit aufgestellte und zuletzt wieder 1838 vertheidigte Angabe, betreffend die Lage der von ihm sogenannten Richtungslinien beim Sehen, womit er die geraden Linien versteht, die von einem jeden Puncte des sichtbaren Gegenstandes zu den entsprechenden Puncten des Bildes auf der Netzhaut gezogen werden können, hat Knochenhauer*) einer sorgfältigen Prüfung unterworfen. Alle diese

*) Pogg. Ann. XLVI, p. 248.

Linien sollen nach Volkman's Angabe sich in einem Puncte kreuzen, der mit dem Mittelpuncte des Augapfels zusammenfällt. Knochenhauer hat nun zu beweisen gesucht, dass, obschon wir ohne den Besitz einer vollständigen Kenntniss vom Brechungsvermögen der Augenflüssigkeiten a priori nicht bestimmen können, wo der optische Mittelpunct des Auges gelegen ist, wir gleichwohl aus dem, was uns hierüber bekannt ist, bestimmt einsehen können, dass derselbe bedeutend vor dem Mittelpuncte des Auges liegen muss.

Untersuchungen über das Sehen.

Vallée*) hat der Französischen Akademie der Wissenschaften vier Abhandlungen überreicht, welche die Resultate mehrjähriger Untersuchungen über das Sehen enthalten. Folgendes ist der wesentliche Inhalt derselben.: Die Glasfeuchtigkeit ist nicht homogen, sondern ihre Dichtigkeit nimmt zu, von der hinteren Seite der Krystalllinse bis zum Grunde des Auges. Der conjugirte Focus eines in der Entfernung des deutlichen Sehens belegenen leuchtenden Punctes, nähert sich aus diesem Grunde, durch die Refraction in jeder Schicht der Glasfeuchtigkeit, immer mehr und mehr der Netzhaut und die Strahlen gelangen endlich auf diese beinahe in paralleler Richtung, die verschieden gefärbten zusammen vermischt. Der Punct gegen welchen die Strahlen beim Ausgange aus der Krystalllinse convergiren, liegt sehr nahe bei diesem Körper, wesshalb eine höchst geringe Verrückung desselben genügt, um das deutliche Sehen auf weitere Entfernungen hin zu bewirken. Vallée hat berechnet, dass man, unter Voraus-

*) Comptes rendus. 2 Sem. p. 131.

setzung einer homogenen Beschaffenheit der Glasfeuchtigkeit, dem Auge die Fähigkeit zuschreiben müsste, sich um etwa $1/20$ oder $1/15$ zu verkürzen, um das deutliche Sehen bei grossen Entfernungen erklären zu können.

Photographie.

Nachdem die Französische Regierung, durch Bewilligung einer bedeutenden lebenslänglichen Pension, von den Herren Niepce und Daguerre ihre Erfindung, die in der Camera obscura entstandenen Bilder zu fixiren, angekauft hatte, ist dieselbe in der Französischen Akademie der Wissenschaften, am 19. Aug. 1839 durch Arago*) bekannt gemacht worden. — Es ist versucht worden, den Herren Niepce und Daguerre die Ehre der ersten Erfindung streitig zu machen. Arago wurde hierdurch veranlasst, seine Darstellung mit einer historischen Angabe von allem, was früher auf demselben Wege geleistet worden war, zu beginnen. Hieraus ergiebt sich, dass der erste bekannte Versuch, die Eigenschaft des Chlorsilbers, vom Licht geschwärzt zu werden, zur Verfertigung von Zeichnungen zu benutzen, am Schlusse des vorigen Jahrhunderts vom Franzosen Charles gemacht worden ist; aber dass seine höchst unbedeutenden Versuche sich darauf beschränkten, auf einem mit Chlorsilber überzogenen Papier, durch das direckte Sonnenlicht Silhouetten darzustellen. Vollständigere Versuche wurden später, 1802 von Wedgewood und nach ihm von Humphry Davy unternommen. Aber alle ihre Bemühungen, die Bilder der *Camera obscura* zu fixiren, so wie die von Kupferstichen, Glas-

*) Comptes rendus, 2 Sem. p. 250.

will, 5 - 30 Minuten gelassen wird, so erleidet die Oberfläche derselben eine höchst merkwürdige Veränderung. Wird die Platte herausgenommen, so lässt sich auf derselben, wenigstens mit blossem Auge, nicht die geringste Verschiedenheit zwischen denjenigen Stellen, auf welche das Licht einwirkte, und den übrigen entdecken. Gleichwohl sind alle vor der Camera obscura liegende Gegenstände mit äusserster Genauigkeit darauf abgebildet, wiewohl ganz unsichtbar, so lange bis sie durch eine neue Operation hervorgerufen werden. Diese besteht nun darin, die Platte unter einer Neigung von 45° in einen dazu bestimmten Kasten zu hängen, auf dessen Boden ein kleines eisernes Gefäss mit Quecksilber eingefügt ist; letzteres wird mittelst einer Spiritusflamme auf 50 - 60 Grade Celsius erwärmt. Die bei dieser Temperatur vom Quecksilber aufsteigenden Dämpfe bilden allmälig einen weissen Anflug auf der Platte, aber nur an solchen Stellen derselben, worauf das Licht eingewirkt hat. Je stärker die Lichteinwirkung war, um so dicker und dichter wird der Quecksilberanflug, und dadurch entstehen nun eine unendliche Menge verschiedener Schattirungen. Durch ein an der Seite des Kastens angebrachtes Glasfenster kann man das Bild allmälig hervortreten sehen, wenn man es mit einem brennenden Lichte beleuchtet. Lässt man aber das Tageslicht durch die Scheibe fallen, so misslingt aus leicht zu ersehendem Grunde die ganze Operation. Nachdem alle Tinten des Gemäldes ihre erforderliche Stärke erhalten haben, erübrigt nur noch, das was von dem für die Lichteindrücke empfindlichen Stoff noch auf der Oberfläche der Platte zurückgeblieben

ist, davon zu entfernen. Zu diesem Zwecke wird die Platte zuerst in reines Wasser gelegt und dann entweder in eine warme, gesättigte Kochsalzlösung oder auch in eine verdünnte Lösung von unterschwefligsaurem Natron; zuletzt Abspülung mit destillirtem Wasser. Das nun fertige Gemälde stellt mit einer staunenswerthen Wahrheit und Genauigkeit, nicht nur die Gestalt der abgebildeten Gegenstände, sondern auch alle Abstufungen in ihrer Beleuchtung dar; die Einzelheiten derselben ertragen die sorgfältigste Prüfung mit dem Vergrösserungsglas, dergestalt dass man in der vorliegenden Landschaft solche Dinge unterscheiden kann, die sich nur mit bewaffnetem Auge entdecken lassen.

„Wenn man" sagt Arago „diesen sonderbaren Vorgang zu erklären sucht, so drängt sich unmittelbar der Gedanke auf, dass das Licht in der Camera obscura, überall wo es die goldfarbige Schicht trifft, eine Abdunstung des Jods einleitet, dass dadurch das Metall an diesen Stellen bloss gelegt wird; dass dann, bei der folgenden Operation, der Quecksilberdampf auf die entblössten Stellen einwirkt und hier ein weisses, mattes Amalgam erzeugt; dass die Waschung mit unterschwefligsaurem Natron zum Zweck hat, das durch das Licht nicht entfernte Jod wegzunehmen und somit die spiegelnden Theile zu entblössen, welche dazu dienen müssen, das Schwarze im Gemälde wieder zu geben. Aber welche Erklärung hätte man nach dieser Theorie für die zahlreichen und auf so bewundernswerthe Weise zusammen verschmolzenen mittleren Färbungen, welche sich auf Herrn Daguerre's Zeichnungen darstellen?

Ein einziges Factum wird überdiess zu erkennen geben, dass das Phänomen so einfach nicht ist. Das Gewicht der plattirten Platte vermehrt sich nicht merklich durch den goldfarbigen Jodüberzug. Dagegen entsteht durch die Einwirkung der Quecksilberdämpfe eine sehr bemerkbare Gewichtszunahme. Zudem hat Herr Pelouze sich überzeugt, dass die Platte ungeachtet der Gegenwart von Quecksilberamalgam auf ihrer Oberfläche, nach der Waschung mit unterschwefligsaurem Natron gleichwohl weniger wiegt, als vor dem Beginne der Operation. Das unterschwefligsaure Salz muss folglich Silber fortführen; wie diess denn auch durch die chemische Untersuchung der Flüssigkeit bestätigt wird. Um die Wirkung des Lichtes bei den Daguerre'schen Abbildungen zu erklären, scheint die Annahme am meisten zu befriedigen, dass die Platte unter der Einwirkung der Quecksilberdämpfe sich mit kleinen Amalgamtheilen bekleidet, dass diese in den hellsten Partieen einander ganz nahe liegen, während sie in den Schatten-Übergängen weniger dicht zusammengedrängt sind und an den schwarzen Stellen ganz und gar fehlen. Diese Annahme hat sich bestätigt. Herr Dumas hat mit Hülfe des Mikroscops entdeckt, dass die hellen Partieen und deren Abstufungen in der That aus kleinen Kugeln bestehen, welche ihm so wohl, wie Herrn Adolph Brogniart, ganz regelmässig, einen Durchmesser von ein achthundertstell Millimeter zu haben scheinen. Aber warum muss die Platte eine Neigung von 45 Grad erhalten, während sie den Quecksilberdämpfen ausgesetzt ist? Diese Neigung, wenn man sie anders mit Herrn Daguerre für nothwendig hält,

scheint hinzudeuten auf die Gegenwart von Krystallnadeln oder Fasern, die sich in einer ganz flüssigen oder halbflüssigen Lösung stets lothrecht gruppiren und somit eine gewisse relative Stellung zu der Platte haben, die abhängig ist von deren Neigung. Vielleicht müssen zu Tausenden schöne Abbildungen mit Daguerrotypen gemacht werden, ehe man die Wirkungsweise derselben ganz versteht."

Die an und für sich sehr wahrscheinliche Vermuthung, dass der goldgelbe Überzug auf der *Platte, nicht*, wie mancher sich vorzustellen scheint, *reines Jod* ist, gewinnt durch Pelouze oben angeführte Versuche volle Bestätigung. Man wird desshalb nicht annehmen können, dass die Einwirkung des Lichtes darin bestehe, die partielle Abdunstung dieser Schicht zu befördern, sondern vielmehr darin, dass sie eine theilweise Reduction dieser Schicht in metallisches Silber herbeiführt. In dieser Annahme findet man auch einen Erklärungsgrund, warum das Quecksilberamalgam keine stetige Fläche auf der Platte bilden kann, sondern aus kleinen auf derselben liegenden Kügelchen besteht; es muss nämlich begreiflicher Weise ein solches Kügelchen von jeder reducirten Silberpartikel gebildet werden. Nichts desto weniger finden sich mehrere Umstände, welche auch gegen diese Erklärungsweise zu sprechen scheinen. So z. B. ist es schwer einzusehen, warum eine Menge von so dicht zusammenliegender Silberpartikeln, wie sie sich doch dieser Annahme gemäss, auf den der Einwirkung des Lichts am stärksten ausgesetzten Theilen der Oberfläche befinden müssen, die Farbe derselben nicht ver-

ändern sollten. Ausserdem wird es schwer sich von den durch Pelouze bemerkten Umständen Rechenschaft zu geben: dass das Gewicht der goldgelben Schicht beinahe unbemerklich ist, dass dagegen das Gewicht des Quecksilber-Anflugs sehr bemerkbar ist, und dass die Platte nach der Abwaschung weniger wiegt, als vor dem Anfange der Operation. Denn durch Verbindung dieser Beobachtungen wird man zu dem Resultate geleitet, dass das durch das Waschen fortgeführte Silber ein beträchtlich grösseres Gewicht haben muss, als das Jod, womit es vereinigt war und dass demnach diese Verbindung nicht das gewöhnliche Jodsilber (Ag J) sein kann, worin das Silber zu nicht mehr als 46 Procent enthalten ist. Die Annahme dass ein Theil vom Silber des Jodsalzes zu Ende der Operation im Amalgam wieder gefunden wird, verstärkt nur noch diese Schlussfolgerung.

Donné, Besseyre und Waller haben mikroscopische Untersuchungen mit der Jodsilberschicht angestellt, sowohl vor, wie nach der Einwirkung des Lichtes darauf; sie sind dadurch zu verschiedenen Erklärungsweisen des Phänomens geleitet worden. Donné *) fand diese Schicht gleich nach der Einwirkung der Joddämpfe ganz homogen unter dem Mikroscop. Er fand sie überdiess ziemlich stark anhaftend an der Oberfläche der Platte, so dass sie mit dem Finger gerieben werden konnte, ohne sich wegwischen zu lassen. Nach dem Einwirken des Lichtes war das Verhalten ganz anders. Der Jodsilberüberzug hing jetzt an der Oberfläche der Platte so wenig fest, dass

*) L'Institut p. 323.

er durch die geringste Berührung abgelöst werden konnte. Donné nimmt daher an, dass die Wirkung des Lichtes wesentlich darin bestehe, die Jodsilberschicht gleichsam in einzelne Schuppen zu zerreissen, und dass die Öffnungen zwischen diesen, an der Platte nur lose anhängenden Schuppen die Silberoberfläche für die Quecksilberdämpfe zugänglich mache. Auch findet er hierin die Möglichkeit einer Erklärung, warum die Dämpfe, bei geneigter Stellung der Platte vortheilhafter einwirken, indem sie dann leichter unter die losgegangenen Schuppen einzudringen vermögen *). Besseyre **) hat dagegen in der Jodschicht unter der Einwirkung des Lichts eine eigenthümliche Bewegung wahrzunehmen geglaubt, eine Zusammenziehung oder Zusammenschrumpfung nach allen Richtungen, derjenigen ähnlich, die bei der Verwandlung des Chlorsilbers durch die Wärme in Hornsilber entsteht. Er gebraucht darum den Ausdruck: das Jodsilber „se cornifie." „Ich stelle mir vor" sagt er „dass das Licht auf das Jodsilber ganz so einwirkt wie die Wärme, dass diese Wirkung kein anderes Resultat hat, als eine Veränderung des Molekular-Zustandes und die Erzeugung eines isomerischen Körpers. Die Quecksilberdämpfe, welche mit dem durch das Licht veränderten Jodsilber in Berührung kommen, verdichten sich darauf in Gestalt kleiner glänzender

*) Der natürlichste Grund für die geneigte Lage der Platte, möchte wohl der sein: weil es die einzige Lage ist, in welcher man, ohne den gleichmässigen Zutritt der Quecksilberdämpfe zu stören, die Operation bequem mit dem Auge verfolgen kann. A. d. Ü.

**) L'Institut, p. 323 u. 349.

Kugeln, während derjenige Theil des Jodsilbers, worauf das Licht nicht eingewirkt hat, den Quecksilberdämpfen Jod abgiebt und dadurch den Übergang derselben zu gelbem Jodquecksilber veranlasst. Waller *) hat auf der Oberfläche der Platte, nach der Einwirkung des Jods, viele kleine Löcher, deren Durchmesser zwischen 0,03 und 0,08 Millimeter schwankt, zu entdecken geglaubt. Eine hieraus abgeleitete Folgerung findet sich nicht angeführt.

Unter den Abänderungen die man bezüglich auf die technische Ausführung der Daguerre'schen Methode vorgeschlagen hat, verdient Erwähnung das von Ascherson **) angewendete Mittel, der Platte den Jodsilber-Überzug beizubringen. An der Stelle der Jodkrystalle nehme man eine Lösung derselben in Alkohol. Auf den Boden eines flachen Gefässes werde eine dünne Schicht Wasser gegossen und in dieses einige Tropfen der Jodlösung. Man lege hierauf die plattirte Platte horizontal, die Silberfläche nach unten, dicht über die flüssige Oberfläche. Die von der Flüssigkeit aufsteigenden Dämpfe verbreiten sich jetzt weit gleichförmiger über die Platte, als nach dem von Daguerre gebrauchten Verfahren, und man kann, entweder durch Verlängerung der Operation, oder durch Verminderung des Abstandes zwischen Flüssigkeit und Platte, der Jodsilberschicht jede beliebige Dicke geben, ohne dass irgend Ungleichheiten in derselben entstehen.

Während des Zeitraums, von den ersten Nach-

---

*) A. a. O. p. 323.

**) Pogg. Ann. XLVIII, p. 509.

richten über die Daguerre'sche Erfindung bis zur öffentlichen Bekanntmachung derselben, wurden verschiedene andere auf demselben Wege gemachte Erfindungen bekannt. Obschon keine dieser Verfahrungsarten mit der von Daguerre wetteifern kann, so müssen sie doch erwähnt werden, weil sie für gewisse physikalische Untersuchungen sehr anwendbar sein können.

Bevor Daguerre zu der Entdeckung der oben erörterten Methode geleitet wurde, benutzte er bei seinen photographischen Versuchen ein für Lichteinwirkungen empfindliches Papier *), das auf *folgende* Art zubereitet wird. Man tauche ungeleimtes oder schwach geleimtes Papier in Äthyl-Chlorür, welches durch die allmälig eintretende Zersetzung schwach sauer geworden ist, oder auch man trage diese Flüssigkeit mit dem Pinsel auf, und lasse dann vollständig austrocknen, entweder durch die Luft oder durch gelindes Erwärmen. Das so behandelte Papier werde in eine Lösung von salpetersaurem Silber eingetaucht und dann im Dunklen getrocknet; soll letzteres unter Mitwirkung von Wärme geschehen, so muss sie sehr mässig sein. Denn so lange das Papier feucht ist, wirken die dunklen Wärmestrahlen ganz so wie das Licht darauf. Dieses Papier soll, insbesondere feucht, äusserst empfindlich gegen die Einwirkung des Lichtes sein. Um das darauf entstandene Bild haltbar zu machen, bedarf es nur, durch Auswaschen mit reinem Wasser, das noch unzersetzt gebliebene salpetersaure Silber wegzunehmen.

---

*) Comptes Rendus 1 Sem. p. 246.

Talbot *) hat zweierlei Vorschriften gegeben, um Papier, das für Lichteindrücke empfindlich ist, zu bereiten, nämlich:

1) Gutes Schreibpapier wird in Kochsalzlösung getaucht und trocken gewischt, wodurch das Salz gleichförmig vertheilt wird, dann auf der einen Seite mit einer schwachen Lösung von salpetersaurem Silber bestrichen. Nach vollständiger Trocknung vor dem Feuer ist das Papier fertig. Durch abwechselnde Befeuchtung mit Kochsalzlösung und Silberlösung, nach jedesmaligem Trocknen zwischen jeder erneuerten Befeuchtung, kann die Empfindlichkeit des Papiers in dem Grade gesteigert werden, dass es sich für die Aufnahme von Bildern in der Camera obscura benutzen lässt. Die Befestigung des Bildes geschieht durch Waschen, entweder mit concentrirter Kochsalzlösung oder mit einer Lösung von Jodkalium.

2) Schreibpapier wird successive bestrichen mit einer Lösung von salpetersaurem Silber, Bromkalium und salpetersaurem Silber und nach jeder Operation am Feuer getrocknet. Wie man auf diesem Papier die Bilder befestigen könne und wie gross die Empfindlichkeit desselben eigentlich sei, hat Talbot nicht untersucht; doch konnte er in der Camera obscura bei trübem Wetter in 6-7 Minuten ein Bild von einem Fenster erhalten.

Um Schatten und Licht in ihrer richtigen Stellung zu einander zu bekommen und nicht verkehrt, so wie es bei der Anwendung aller vorerwähnten Methoden der Fall ist, benutzt Las-

*) Pogg. Annal. XLVIII, p. 220.

saigne*) den von ihm wahrgenommenen Umstand, dass Silber-Subchlorür, gebildet durch die Einwirkung des Lichtes auf das neutrale Salz, vom Jodkalium weit leichter im Hellen als im Dunklen zersetzt wird. Wenn man ein mit Chlorsilber präparirtes Papier, nachdem es im Sonnenlicht geschwärzt und dann in eine verdünnte Lösung von Jodkalium getaucht worden war, hinter einen Kupferstich legt, so schützen die schwarzen Stellen des letzteren die dahinter befindlichen Theile des präparirten Papiers vor der Einwirkung des Lichtes, während die übrigen Theile desselben in Folge des gebildeten Jodsilbers eine graue oder blassgelbe Farbe annehmen. Das unzersetzte Jodkalium wird darauf mit lauem Wasser weggewaschen. Bayard**) hat der französischen Akademie verschiedene photographische Zeichnungen vorgelegt, welche in der Camera obscura auf Papier aufgenommen sind, in welchen Licht und Schatten im richtigen Verhältnisse zu einander liegen und deren Vollendung in jeder Hinsicht gelobt wird. Über die Methode, wodurch sie erhalten wurden, ist nichts gesagt.

Chemische Eigenschaften des Lichtes.

Man hat längst gewusst, dass die Fähigkeit der verschiedenen Theile des Sonnenspectrums, chemische Aktionen hervorzubringen, überaus ungleich sei, und dass das violette Ende desselben vorzugsweise diese Eigenschaft zu besitzen schien. Die vielen photographischen Versuche, die seit den ersten Nachrichten über Daguerre's Erfin-

*) L'Institut 1839. p. 117.
**) A. a. O. p. 339.

dung bekannt gemacht worden sind, haben theils wieder die Aufmerksamkeit auf diese Materie gerichtet, theils aber auch neue Mittel zu Untersuchungen darüber an die Hand gegeben. Die letzteren haben bereits wichtige Resultate geliefert. Cooper*) giebt an, dass wenn das gewöhnliche Prisma-Spectrum durch ein mit Kobalt gefärbtes blaues Glas betrachtet werde, wobei letzteres wohl keinen andern Einfluss hat, als die am meisten leuchtenden Strahlen zu verschlucken, so sehe man die rothe Farbe sich über die Gränze des mit freiem Auge sichtbaren Spectrums hinaus erstrecken. Ob er hier mit dem gewöhnlichen Spectrum das von Newton oder das von Fraunhofer versteht, welches letztere, wie bekannt viel weiter als das erstere geht, und wovon die äusserste Gränze schwer sichtbar zu machen ist, wird nicht gesagt. — Diesen äussersten rothen Lichtstrahlen mangelt nach John Herschels**) Beobachtung nicht nur die Fähigkeit ein mit Chlorsilber gefärbtes Papier zu schwärzen, sondern sie besitzen sogar die umgekehrte Eigenschaft, das Papier unverändert zu erhalten, wenn es gleichzeitig von anderem Lichte getroffen wird, und von diesem allein bedeutend geschwärzt werden musste. Wenn ein empfindliches präparirtes Papier der Wirkung eines auf seiner Oberfläche gebildeten, intensiven Farbenspectrums unterworfen wurde, so entstand sehr bald ein vollständiges Bild darauf, das nicht allein schwarz, sondern auch gefärbt war. Die rothe Farbe war sehr leb-

*) L'Institut 1839 p. 438.

**) Athenäum 1839, 31. Aug. u. 21. Sept.

haft, aber mehr eine Ziegelfarbe als das reine Roth des Spectrums, und seine äusserste Gränze reichte über diejenige des sichtbaren Spectrums hinaus. Die grüne Farbe war bronzeartig und dunkel; diess war noch in höherem Grade der Fall mit dem blau, das schnell in schwarz überging. Die gelbe Farbe fehlte ganz. Dieses chemische Spectrum hatte fast die doppelte Breite des leuchtenden, und bei der Gränze der am stärksten gebrochnen Strahlen zeigte sich ein schwaches rubinroth. Wenn die rothen Strahlen *auf ein*, bereits vorher von den blauen und violetten Strahlen gefärbtes Papier fallen, so nimmt dasselbe eine röthliche Farbe an. Benutzt man statt des Prismas eine Kombination von gewissen farbigen Gläsern, die so gewählt sind, dass sie nur die äussersten rothen Strahlen durchlassen, so nimmt ein vorher theilweise geschwärztes Papier, unter dem Einflusse derselben eine klare rothe Farbe an, und ein beinahe vollkommenes schwarz geht zu einer schönen Purpurfarbe über. Herschel betrachtet diese Wirkungsweise der rothen Strahlen nur als einen Gegensatz gegen diejenige der mehr brechbaren, und glaubt, dass die durch die letzteren hervorgebrachte schwarze Farbe durch lange genug fortgesetzte Einwirkung der ersteren, wieder vollständig müsse ausgebleicht werden können.

Biot*) hat eine Reihe interessanter Versuche über die chemischen Eigenschaften des Lichts angestellt, wobei er ein Verfahren benutzte, ähnlich dem, wodurch Melloni zu seinen Entdeckun-

*) Comptes rendus 1 Sem. p. 259.

gen über die strahlende Wärme geleitet wurde; er untersuchte nämlich die Veränderungen, welche die chemische Wirksamkeit der Lichtstrahlen nach ihrem Durchgang durch verschiedene Mittel erleidet. Zu seinen ersten Versuchen verwendete er das von Daguerre angegebene empfindliche Papier. Scheiben von verschiedenen Stoffen, wie weisses und gefärbtes Glas, Steinsalz, Bergkrystall u. a. m. wurden an den Seitenkanten zusammengefügt, und diese so verbundenen Systeme auf das eine Ende eines kurzen, geschwärzten Rohrs gelegt, dessen innerer Raum durch Scheidewände der Länge nach abgetheilt war, in der Weise, dass die Zwischenwände den Gränzlinien der verschiedenartigen Scheiben entsprachen. Das empfindliche Papier wurde am andern Ende des Rohrs angebracht und während einer gewissen, für alle Versuche gleichen Zeit der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, das, um zu dem Papier gelangen zu können, die am vorderen Ende des Rohrs befindlichen Scheiben durchdringen musste. Biot fand dann dieses Papier mehr oder weniger gefärbt, je nach der Beschaffenheit des Stoffes welcher sich darüber befand. Die angewendeten Scheiben veranlassten hiernach eine Absorption der chemischthätigen Strahlen und wirken also auf diese auf ähnliche Art, wie auf die Licht- und Wärmestrahlen. Zugleich bemerkt Biot, dass die Ordnung, in welcher die geprüften Körper diese Wirkungsweise in grösserem oder geringerem Grade äusserten, in keinem Zusammenhange stand weder mit ihrer Durchsichtigkeit noch mit ihrer Diathermanität, weder mit ihrer Farbe noch Diathermansie. Es ergab

sich hieraus als nothwendige Folge, dass der chemische Effect der Sonnenstrahlen weder dem Licht noch der Wärme unmittelbar angehört, sondern vielmehr einer eigenthümlichen Radiation, welche jene begleitet und die mit verschiedenen Modificationen begabt ist, analog der Farbe bei dem Licht und der Diathermansie bei der Wärme. Die Substanzen, deren Absorptionsvermögen Biot untersuchte, in der Folge zusammengestellt, nach welcher sie diese Eigenschaft in höheren Graden zu besitzen scheinen, sind nachstehende: Mit Lampenruss geschwärzter Bergkrystall, dünne Leimscheiben (gewöhnlich papierglace genannt), blaues Glas, weisses Glas, Steinsalz, klarer schwefelsaurer Kalk und Bergkrystall, der letzgenannte winkelrecht gegen die Axen abgeschliffen.

Bei einer zweiten Versuchsreihe nahm Biot statt des empfindlichen Papiers von Daguerre, gepulverte und mit Schwefel zusammengeglühte Austernschalen, welche durch eine nur wenige Augenblicke dauernde Einwirkung des Lichtes in hohem Grade phosphorescirend werden. Von diesem Pulver brachte man kleine Mengen in mehrere kleine Porzellangefässe und bedeckte dieselben mit Platten von verschiedenen Substanzen. Hierauf der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt und in den dunklen Raum zurückgebracht, fand man sie mehr oder weniger stark phosphorescirend, je nach der Beschaffenheit der die Strahlen absorbirenden Schirme. Die Ordnung, in welcher die in dieser Hinsicht untersuchten Körper das Vermögen zu besitzen scheinen, die Phosphorescenz zu verhindern oder zu verzögern, zeigte

sich im wesentlichen übereinstimmend mit derjenigen, nach welcher sie die Eigenschaft haben bei Anwendung des empfindlichen Papiers die chemischen Strahlen zurückzuhalten. Man muss daher vermuthen, dass die Eigenschaft der Sonnenstrahlen, Körper phosphorescirend zu machen, gleichen Ursprungs sei mit derjenigen, welche die chemische Reaction bewirkt; oder dass dieselbe von den sogenannten chemischen Strahlen herrühre. Um bei derartigen Versuchen das Auge zur Wahrnehmung der schwächsten Abstufungen der Phosphorescenz hinreichend empfindlich zu erhalten, muss sich der Beobachter während der ganzen Dauer derselben in einem vollkommen dunklen Raum befinden und zwar mit fest geschlossenem Auge, während die erforderlichen Manipulationen durch einen Gehülfen besorgt werden. Das von Biot benutzte phosphorescirende Pulver war für Lichteindrücke in dem Grade empfindlich, dass in den meisten Fällen die Zeit für die Licht-Einwirkung auf die kürzeste Zeit eingeschränkt werden musste, die nöthig war, um den Kasten, der die vorerwähnten kleinen Gefässe enthielt, zu öffnen und wieder zu schliessen. Denn wenn diese Zeit auf einige wenige Secunden ausgedehnt worden war, so hatte das phosphorescirende Pulver bereits das Maximum seiner Fähigkeit leuchtend zu werden sogar in den Gefässen erreicht, die mit den am meisten absorbirenden Schirmen bedeckt waren. War aber die Zeit des Aussetzens kurz genug, so wurde stets eine bestimmte Verschiedenheit unter den verschiedenen Gefässen wahrgenommen. Auch konnten dann die ungleichen Grade der Phospho-

rescenz noch auf eine andere Art beurtheilt werden; nämlich durch Vergleichung der Zeiten die verflossen, bis die Phosphorescenz wieder aufhörte oder erlosch, denn diese Zeiten schienen in directem Verhältnisse zu der ursprünglichen Stärke derselben zu stehen.

Für die vollständige Entwickelung des Vermögens der Strahlen chemisch zu wirken oder Phosphorescenz hervorzubringen, bleibt noch übrig, das Verhalten verschiedenartiger Strahlenquellen zu untersuchen, so wie es Melloni bei seinen Versuchen über die Wärme gethan. Dergleichen Untersuchungen sind unternommen worden, theils von Becquerel dem Älteren allein, theils von ihm gemeinschaftlich mit Biot, theils von Becquerel dem Jüngeren. Obgleich die Resultate dieser Arbeiten noch nicht zu einem gemeinschaftlichen Ganzen geordnet worden sind, so zeigen sie doch, dass ein neues Feld interessanter Forschungen geöffnet ist, und dass die Methode, durch deren consequente Durchführung Melloni zur Entwickelung der Gesetze der Wärmestrahlen geleitet wurde, zugleich diejenige sein wird, die zur Kenntniss der chemischen Strahlung führen muss.

Becquerel*) hat gezeigt, dass calcinirte Austerschalen, so lange im Dunklen gelassen, bis alle durch Insolation bei ihnen erregte Phosphorescenz aufgehört hatte, augenblicklich wieder leuchtend wurden, wenn man sie dem Einflusse des durch die elektrische Ausladung entstandenen Lichtes aussetzte; dass diese Wirkung selbst auf sehr weite

*) Comptes rendus. 1 Sem. p. 216.

Entfernung hin bemerkbar wurde, obschon sie stets abnahm, in dem Verhältnisse in welchem sich der Abstand vergrösserte; dass die Empfindlichkeit des phosphorescirenden Körpers durch jede Wiederholung des Versuchs vermehrt wurde, und dass die Eigenschaft des elektrischen Lichtes Phosphorescenz zu bewirken, sich verminderte, sobald es durchsichtige Medien durchdringen musste.

Nachdem sich Biot und Becquerel*) zur Fortsetzung dieser Versuche vereinigt hatten, richteten sie ihre Aufmerksamkeit hauptsächlich auf die specifischen Verschiedenheiten zwischen der Lichtradiation, Wärmeradiation und chemischen Radiation des elektrischen Funkens, welche sich zu erkennen gaben durch das ungleiche Absorptionsvermögen verschiedener Körper auf diese ungleichartigen Radiationen. Der Raum gestattet nicht hier mehr mitzutheilen als die Resultate derjenigen Versuche, welche die characteristischen Unterschiede am besten hervorzuheben scheinen; es sind die nachstehenden: Eine Glasscheibe von 3,65mm Dicke wurde mit einer Scheibe von Bergkrystall so verbunden, dass die oberen Flächen beider Körper eine fortlaufende Ebene bildeten. Für verschiedene Versuche wurden verschiedene Scheiben von Bergkrystall von 5,953mm bis zu 41,25mm Dicke angewendet. Die so zusammengesetzten Scheiben wurden dann auf ein kleines Porzellangefäss gelegt, das den phosphorescirenden Körper enthielt, und das man so richtete, dass die Gränzlinie zwischen der Glas- und Krystallscheibe

---

*) Comptes rendus, 1 Sem. p. 223.

sich mitten unter dem Zwischenraume zweier Messingkugeln befand, zwischen welchen der elektrische Funke überschlagen sollte. Nach jeder Ausladung zeigte sich die phosphorescirende Materie unter dem Bergkrystall stark leuchtend, dagegen unter dem Glas fast ganz dunkel. Die Projectionen beider Platten auf diese Materie erschienen unmittelbar nach dem Versuche scharf begränzt, aber in dem Maasse als die Phosphorescenz bei dem leuchtenden Theile abnahm, pflanzte sie sich allmälig zu dem vorher dunklen Theile fort.

Die dickste Bergkrystallplatte, die bei diesen Versuchen, angewendet wurde erschien vor dem Auge bedeutend weniger durchsichtig als die Glasplätte; nichts desto weniger lieferte sie ganz dasselbe Resultat wie die übrigen; hieraus ergab sich also eine bestimmte Ungleichheit zwischen dem relativen Absorptionsvermögen des Glases und des Bergkrystalls für die leuchtenden und chemischen Strahlen. Noch auffallender trat die Verschiedenheit dieser beiden Radiationen hervor, als man die Bergkrystallscheibe mit Lampenruss schwärzte und sie dadurch fast undurchsichtig machte; denn selbst in diesem Falle wurden die chemischen Strahlen merklich leichter von derselben durchgelassen, als von der vollkommen klaren Glasplatte. Dieser Versuch zeigte zugleich eine characteristische Verschiedenheit zwischen der Wärmeradiation und chemischen Radiation, indem der Lampenrussüberzug das Transmissionsvermögen des Bergkrystalls für die letztere in einem weit grösseren Verhältnisse verminderte als für die erstere, welche davon, wie wir aus Melloni's Versuchen wissen, nur wenig geschwächt wird.

Die Strahlung des elektrischen Funkens übte auf Daguerre's empfindliches Papier keinen bemerkbaren Einfluss, ungeachtet derselbe aus einer sehr starken Batterie gezogen und oftmals hinter einander erneuert wurde. Obschon dieses Verhalten auf eine specifische Verschiedenheit hinzudeuten scheint, die zwischen der Empfänglichkeit des Papiers und derjenigen des phosphorescirenden Körpers für ungleichartige chemische Strahlen statt findet und analog ist mit den von Melloni entdeckten, von ihrer Diathermansie abhängigen Beziehungen der Körper gegen Wärmestrahlen verschiedener Gattung, so kann es doch vielleicht auch von der bedeutend grösseren Empfindlichkeit des phosphorescirenden Körpers herrühren. Die Strahlung eines mit kochendem Wasser gefüllten Gefässes erregte keine wahrnehmbare Phosphorescenz; dagegen wurde der zur Phosphorescenz geneigte Körper sehr bemerkbar leuchtend, nachdem er eine Stunde lang der Strahlung von heissem aber nicht glühendem Eisen ausgesetzt worden war. Hier haben wir also ein Beispiel von einer, Phosphorescenz bewirkenden Radiation, die nicht vom Licht begleitet ist.

Edmund Becquerel *) hat den etwaigen Einfluss der Luft auf die Erscheinung der Phosphorescenz untersucht und ist dabei zu dem Resultate gekommen, das dass Phänomen ganz unverändert bleibt, mag nun der phosphorescirende Körper sich im luftleeren Raume oder in Luft von beliebiger Pressung befinden. Ändert man dagegen den Luftdruck auf den, immer von der-

*) Annal. de Chemie: LXXI, p. 36.

selben Batterie ausgehenden elektrischen Funken, so mindert sich die Phosphorescenz mit der Abnahme des Drucks und kommt beinahe gar nicht zum Vorschein, wenn die Luft um die beiden Kupferkugeln, zwischen welchen der Funke übersprang, sehr bedeutend verdünnt worden war.

Die chemische Radiation ist ferner noch aus einem ganz anderen Gesichtspunct von Edmund Becquerel*) untersucht worden. Geleitet durch die chemische Ansicht von den elektrischen Phänomenen hat er als Maass für den Effect der chemischen Radiation die elektrischen Ströme benutzt, welche jener Ansicht gemäss entstehen müssen, sobald zwei Flüssigkeiten unter dem Einfluss der Radiation chemisch aufeinander einwirken. Zwei dergleichen Flüssigkeiten von ungleicher Dichtigkeit wurden in ein Gefäss so eingefüllt dass sie zwei Schichten bildeten ohne sich zu vermischen. Darauf wurde in jede Flüssigkeit ein Platinstreifen eingesetzt und beide mit einem empfindlichen Galvanometer verbunden. Die Flüssigkeiten die hauptsächlich angewendet wurden, waren eine concentrirte wässrige Lösung von Eisenchlorid und Alkohol. Sobald die Verbindung der Platinstreifen mit dem Galvanometer bewerkstelligt wurde, zeigte derselbe die Gegenwart eines Stroms, der jedoch nach wenigen Augenblicken aufhörte, wenn man beide Flüssigkeiten vor der Lichteinwirkung schützte. Gestattete man dagegen dem Lichte den Zutritt, so erhielt sich der elektrische Strom, und unter dem directen Einfluss der Sonnenstrahlen wich die Nadel um 10—12 Grade ab. Nachdem

*) Comptes rendus, 2 Sem. p. 145.

auf diese Weise der Einfluss des Lichtes auf die Bildung elektrischer Ströme bewiesen war, wurde der Versuch mit der Veränderung wiederholt, dass man den Lichtstrahlen nicht mehr unmittelbar, sondern erst nach dem Durchgang durch Scheiben von verschiedenartigen Stoffen, den Zutritt gestattete. Diese Stoffe äusserten dann ein Absorptionsvermögen ähnlicher Art, wie bei den Versuchen über die Phosphorescenz. Becquerel nahm nun an, dass die Mengen der chemisch wirkenden Strahlen, welche durch die angewendeten Scheiben gelangten, den Anzeigen des Galvanometers bei jedem Versuche proportional seien, und unter dieser Voraussetzung ergaben sich folgende Resultate, wobei diejenige Menge chemischer Strahlen, welche das Licht begleitete, da es von keinem Schirm aufgehalten wurde, zu 100 angenommen ist:

Angewendete Schirme	Anzahl chemischer Strahlen, welche durch diese Schirme gingen
Weisses Glas	60,5
Violettes Glas	41,4
Blaues Glas	25,8
Grünes Glas	beinahe unmerklich
Gelbes Glas	0
Rothes Glas	0

In einer andern Versuchsreihe.

Geschwärzter Bergkrystall	79,4
Weisses Glas	58,6
Eine dicke Platte von schwefelsaurem Kalk mit streifiger Oberfläche	58,5
Farbloser Glimmer von 0,07mm Dicke	76,9
Desgleichen von 0,52mm Dicke	37
Papier-glace	42,5.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Radiation, welche hier wirksam war, von der Licht- und Wärme-Radiation ganz verschieden ist; dagegen von derselben Natur zu sein scheint, wie diejenige, welche sich durch Phosphorescenz oder durch die Wirkung auf Chlorsilber zu erkennen giebt.

Becquerel glaubt, dass der elektrische Strom bei diesen Versuchen eine Folge sei der Einwirkung des Chlors auf den Wasserstoff des Alkohols und seiner Verbindung mit demselben, während das Eisenchlorid in Chlorür übergehe. Spätere Versuche *) haben ihm indessen gezeigt, dass die Strahlung auf die Oberfläche des Platins bei diesem Phänomen einen bedeutenden Einfluss hat. In wie fern der letztere Umstand nicht vielleicht die einzige Ursache des Stroms sein möge, hat er nicht untersucht. Dagegen ist bestimmt nachgewiesen worden, dass der zuletzt erwähnte Einfluss allein ein ähnliches Phänomen hervorrufen kann, ohne dass dabei eine chemische Wirkung statt findet. Ein Gefäss wurde nämlich mittelst eines dünnen Häutchens in zwei Abtheilungen geschieden und jede mit einem undurchsichtigen Schirm bedeckt. Beide Abtheilungen wurden sodann mit einerlei Flüssigkeit angefüllt und in jede ein Platinstreifen gesetzt, deren Verbindung man durch das Galvanometer vermittelte. Dieser Apparat konnte unter gewöhnlichen Umständen begreiflich keinen elektrischen Strom erzeugen; sobald aber der Schirm von der einen oder anderen Abtheilung weggenommen wurde, so dass das

*) Comptes rendus, 2 Sem. p. 561.

Licht Zutritt zu der Oberfläche des einen Platinstreifens erhielt, wich das Galvanometer sogleich sehr bedeutend von seiner früheren Gleichgewichtslage ab. Ersetzte man den undurchsichtigen Schirm durch Scheiben von verschiedenen durchsichtigen Stoffen, so bildeten sich ebenfalls Ströme, aber von ungleicher Stärke für ungleiche Scheiben, und die Ordnung nach der die benützten Scheiben einen grösseren oder geringeren Einfluss auf das Phänomen äusserten, zeigte aufs bestimmteste, dass dasselbe nicht von Erwärmung, sondern von der das Licht begleitenden chemischen Radiation herrührte.

Biot*) bemerkt gegen die aus den vorstehenden Versuchen gezogenen Folgerungen, dass man nicht berechtiget sei, die Intensität des erzeugten Stroms als Maass für die chemische Radiation zu nehmen, die von verschiedenen Schirmen durchgelassen wird, weil diess bei den Platinstreifen und bei den aufeinander wirkenden Flüssigkeiten eine völlig gleiche Empfänglichkeit für chemische Strahlen gleicher Art voraussetzen würde. Aber wie begründet auch diese Bemerkung scheinen mag, und wenn man also auch den elektrischen Strom als ein bestimmtes Maass für die zu messenden Wirkungen nicht sollte annehmen können, so hindert diess gleichwohl nicht, denselben als ein höchst geeignetes Mittel für das qualitative Studium dieses Phänomens zu betrachten.

Bei Anführung von Versuchen über die chemische Radiation äussert Biot**) die Ansicht, dass die Verschiedenheit zwischen dieser Radiation und

*) Comptes rendus, 2 Sem. p. 173.

**) A. a. O. 1 Sem. p. 323.

derjenigen des Lichts und der Wärme vielleicht auf einer ungleichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit beruhen könne. Er stellt sich vor, dass der leuchtende Körper eine Menge verschiedener Strahlungen mit ungleicher Geschwindigkeit aussende; von diesen nun soll eine mit einer gewissen Geschwindigkeit fortgepflanzte auf unsere Sinne als Licht wirken; eine gewisse andere Geschwindigkeit soll das Phänomen der Wärme hervorbringen und noch eine andere die chemischen Wirkungen. Als eine Stütze für diese Hypothese erwähnt Biot eine Beobachtung Arago's, welche letzterer durch dieselbe Annahme erklärt. Arago hat nämlich die Brechung der von verschiedenen Sternen in der Eklyptik kommenden Lichtstrahlen gemessen, und hat gefunden, dass sie für alle vollkommen gleich ist, ungeachtet Licht, welches von denjenigen ausgeht, gegen die sich die Erde bewegt, das Prisma mit ungefähr $\frac{1}{5000}$ grösserer Geschwindigkeit trifft, als solches, das aus entgegengesetzter Richtung ankommt. Um diess zu erklären, nimmt Arago an, dass ein leuchtender Körper Strahlen mit allen möglichen Geschwindigkeiten aussende, und dass unter allen diesen ungleichen Geschwindigkeiten nur eine einzige die Empfindung des Lichts bewirke. Wenn diese relative Geschwindigkeit eine Veränderung erleidet, sei es durch die eigne Bewegung der Erde oder irgend sonst eine Ursache, so wird der Gesichtssinn nicht von *derselben* Radiation wie vorher afficirt, sondern von einer andern, deren relative Geschwindigkeit unter den neuen Verhältnissen gerade diejenige ist, welche allein den Lichteindruck bewirken kann.

Cauchy *) hat für den obenerwähnten Versuch eine andere hypothetische Erklärung entwickelt, die hier mit seinen eignen Worten folgt:

„Unter *Geschwindigkeit* des Lichtes kann man in der Undulationstheorie verstehen, entweder die *absolute Geschwindigkeit*, womit eine Lichtwelle im Raume fortrückt, oder die *relative Geschwindigkeit*, womit diese Welle in der Äthermasse welche sie durchdringt ihre Lage verändert. Aber von diesen beiden Geschwindigkeiten ist es augenscheinlich die zweite, die von der Brechung eines Strahls der aus der Luft in Glas übergeht, abhängt, wenn man nämlich annimmt, so wie es am natürlichsten ist, dass die Erde nicht nur ihre Luftatmosphäre, sondern auch eine beträchtliche Masse von Äther im Raume mit sich fortführt. Nach dieser Hypothese gehen alle Phänomene der Reflexion und Refraction, die man an der Erdoberfläche beobachtet, ganz so vor sich, als ob die Erde ihre tägliche Rotationsbewegung und ihre jährliche Bewegung um die Sonne herum verloren hätte. Diese Bewegungen können nur die Richtung von den Ebnen der Wellen verändern, oder die Richtung der Lichtstrahlen, wodurch sie, wie man weiss, das Phänomen der Aberration hervorbringen.

Da jedoch die Äther-Atmosphäre, welche dieser Hypothese gemäss, die Erde, die Sonne, den Mond und die Sterne auf weite Entfernung hin umgeben muss, sich zugleich mit diesen Himmelskörpern bewegt, so können an den Gränzen dieser Atmosphären leuchtende Phänomene entstehen und der

*) Comptes rendus, 1 Sem. p. 327.

Äther kann daselbst in Vibrationen versetzt werden, durch Bewegungen, denjenigen ähnlich, welche man in der Luft beobachtet, wenn sie von einem Wirbelwind durchschnitten wird, oder auf dem Wasser wenn ein Schiff darauf fortschreitet. Es dürfte vielleicht nicht ungereimt erscheinen, einer ähnlichen Ursache gewisse Lichtphänomene zuzuschreiben, z. B. das Zodiakal-Licht, das Nord- oder Südlicht, das Nebel-Licht einiger Planeten, oder sogar das der Kometen; indem man annimmt, dass das Zodiakal-Licht von der Umwälzung der Sonne um ihre Axe abhängt, und dass das Phänomen der Nordlichter im Zusammenhange steht mit der täglichen Umdrehung der Erde. Es würde alsdann begreiflich werden, warum das Zodiakal-Licht auf grosse Entfernung von der Sonne sich in der Ebene ihres Äquators zu verbreiten scheint; und wenn, einer Bemerkung Ampère's entsprechend, die Äther-Flüssigkeit vielleicht nichts anderes ist als das doppelte elektrische Fluidum, so fände sich auch ein Grund, warum das Nordlicht mit den elektrischen und magnetischen Erscheinungen so enge verknüpft ist. Ferner müsste, so wie es denn auch die Erfahrung bestätigt, der Glanz der Kometen in der Nachbarschaft der Sonne sich verstärken, wenn die Äther-Flüssigkeit in der Nähe dieses Gestirnes dichter würde und wenn die Intensität der Lichtvibrationen mit der relativen Bewegung der beiden angränzenden Äthermassen sich vermehrte."

Wärme. Gemeinschaftliche Theorie für die Fortpflanzung der Wärme und des Lichts.

Cauchy*) hat für die Fortpflanzung des Lichts und der Wärme eine gemeinschaftliche Theorie

---

*) Comptes rendus, 2 Sem. p. 283.

aufzustellen gesucht, deren Grundlage die Hypothese bildet, dass die Wärme durch denjenigen Theil der Ätherschwingungen entsteht, der von einer Verdichtung des Äthers begleitet ist, oder mit andern Worten, durch die Longitudinalschwingungen. Cauchy hat gezeigt, dass unter dieser Voraussetzung das Licht in leeren Räumen ganz so wie in vollkommen durchsichtigen Mitteln fortgepflanzt werden kann, ohne von Wärme begleitet zu sein, d. h. ohne dass andere als transversale oder mit den Lichtwellen parallele Schwingungen statt finden; dass dagegen ein ganz anderes Verhältniss eintritt, wenn es durch unvollkommen durchsichtige Medien geht, und insbesondere, wenn es in die äussere Schicht eines nicht polirten undurchsichtigen Körpers eindringt und hier gleichsam ausgelöscht wird. Die Vibrationen können dann nicht mehr ganz parallel mit den Lichtwellen bleiben; es müssen Longitudinalschwingungen entstehen und folglich auch Veränderungen in der Dichtigkeit des Äthers. Die analytische Entwicklung dieser Ansicht hat Cauchy zu einer Formel für die Fortpflanzung der Wärme geleitet, die mit der allgemein angenommenen ganz übereinstimmt. In welcher Weise Cauchy mit dieser Ansicht die Existenz einer der Lichtpolarisation ganz gleichen Wärmepolarisation in Einklang bringt, darüber hat er sich nicht ausgesprochen.

Die Intensität der Wärme- und Lichtreflexion.

Durch theoretische Betrachtungen über das Polarisations-Phänomen wurde bekanntlich Fresnel zu einer allgemeinen Formel geleitet, welche die Intensität des Lichtes nach dessen Reflexion unter verschiedenen Einfallswinkeln aus-

drückt. In Ermanglung von zuverlässigen photometrischen Methoden, hat diese allgemein angenommene Formel keiner directen experimentellen Prüfung unterworfen werden können. Die zahlreichen Analogien welche zwischen dem Licht und der Wärme entdeckt worden sind und die ausser Zweifel setzen, dass für beide in der oben erwähnten Beziehung einerlei Gesetz gilt, haben Forbes *) veranlasst, durch Versuche über die strahlende Wärme, deren relative Intensität mit einer ohne Vergleich grösseren Genauigkeit als die des Lichtes ermittelt werden kann, eine experimentelle Bestätigung der Fresnelschen Formeln aufzusuchen. Er hat seine Versuche auf verschiedene Weise, sowohl mit polarisirter wie nicht polarisirter Wärme abgeändert und gelangte stets zu Resultaten die mit dem theoretisch aufgestellten Gesetze übereinstimmen.

Durchgang der strahlenden Wärme.

Melloni **) hat einen weiteren interessanten Beitrag geliefert zu seinen schönen Untersuchungen über das Vermögen der Wärmestrahlen, durch verschiedenartige Körper zu gehen und von denselben absorbirt zu werden. Seine früheren Untersuchungen führten wie bekannt zu dem Hauptresultat, dass selbst die durchsichtigsten Körper befähigt sind, die Wärmestrahlen mit einer gewissen Auswahl zu absorbiren, ganz analog mit dem Verhalten farbiger Stoffe gegen das Licht, und dass folglich die Wärme Modificationen besitzt, dem analog, was man bei dem Lichte, Farbe nennt, und wofür er den Namen Diathermansie gewählt hat.

*) Phil. Magazine XV, p. 479.

**) Pogg. Annal. XLVIII, p. 326.

strahlen durch; das zweite dagegen eine mit der Temperatur der Quelle wachsende; das dritte endlich eine mit der Temperatur abnehmende Menge. Die drei Abtheilungen des Steinsalzes verhielten sich also in Beziehung auf Wärme ähnlich, wie ein farbloses, ein blaues und ein rothes Glas sich gegenüber den Lichtstrahlen verhalten haben würden. Man könnte, bemerkt Melloni ferner, hierdurch zu der Vermuthung geführt werden, dass die geschwärzten thermoscopischen Instrumente, die man beim Studium der strahlenden Wärme so häufig anwendet, den Grad ihrer Empfindlichkeit mit der Beschaffenheit der einfallenden Wärme wechselten. Diess ist jedoch nicht der Fall, denn wenn man ein geschwärztes Thermoscop folgweise der Wirkung verschiedener Wärmestrahlungen von gleicher Intensität aussetzt, so überträgt die Kienrussschicht auf den thermoscopischen Körper stets eine gleiche Temperatur, welchen Ursprungs die Wärmestrahlen auch sein mögen.

Wärme-Leitungsvermögen der Metalle.

Peclet*) hat eine Reihe von Versuchen angestellt, um die Wärmeleitungs-Coëfficienten verschiedener Metalle zu bestimmen. Sein Untersuchungs-Verfahren ist von den früher zu diesem Zwecke in Anwendung gebrachten verschieden. Folgendes ist das Princip desselben: Ein Cylinder von Eisenblech erhält einen Boden von dem Stoffe, dessen Wärmeleitungs-Vermögen man untersuchen will; dieser Boden steht jedoch nicht in unmittelbarer Berührung mit der Cylinderwand, sondern ist durch einen schlechten Wärmeleiter, nämlich durch Kork davon getrennt. Ein zweiter

*) Comptes rendus, 1 Sem. p. 627.

Cylinder umgiebt den erst erwähnten concentrisch und der Zwischenraum zwischen beiden ist mit gekämmter Baumwolle ausgefüllt. Man füllt den innern Cylinder mit Wasser an, das während der ganzen Dauer des Versuchs vermittelst einer besonderen Vorrichtung durcheinander gerührt wird; ein Thermometer, das sich in der Axe des Cylinders befindet, zeigt die Temperatur an. Die untere Fläche der Bodenplatte wird anhaltend der Berührung von Dämpfen von 100° Temperatur ausgesetzt, und endlich bemerkt man die Zeiten, während deren Verlauf das Wasser eine Temperaturerhöhung von 5 zu 5 Grad erreicht. Je zwei solcher Beobachtungen liefern dann die Grundlagen, um mit Hülfe einer theoretisch abgeleiteten Formel den Wärmeleitungs-Coëfficienten der Bodenplatte zu berechnen, d. h. nämlich diejenige Wärmequantität, welche für eine Temperaturverschiedenheit beider Oberflächen von 1°, während der Einheit der Zeit die Platte durchströmt. Durch eine Reihe von dergleichen Beobachtungen gewinnt man auf diese Weise eben so viele von einander unabhängige Werthe für den gesuchten Coëfficienten, als Combinationen zwischen je 2 und 2 Beobachtungen gebildet werden können, und erhält folglich durch deren Vergleichung eine Controlle für die theoretische Formel. Peclet fand die so bestimmten Werthe für den Leitungscoëfficienten einander sehr nahe gleich und die Verschiedenheiten zwischen denselben befolgten so wenig ein bestimmtes Gesetz, dass sie nur eine Folge der Beobachtungsfehler sein konnten. Er fand also die theoretische Formel in dieser Hinsicht bestätigt. Als er jedoch die Versuche mit

andern Platten von derselben Materie, aber von ungleicher Dicke, wiederholte, erhielt er beinahe ganz dieselben Werthe für den Leitungscoëfficienten, ungeachtet sie der Theorie gemäss der Dicke umgekehrt proportional sein müssten. Die Ursache dieser Abweichung glaubte er darin zu entdecken, dass sich die Bodenplatte auf beiden Seiten mit einer Wasserschicht überzog, deren Temperatur weder genau mit der des Dampfes noch mit derjenigen des Wassers im Cylinder übereinstimmte, und dass folglich die Resultate der Versuche eine Vermischung geben von dem Leitungswiderstande der Platte und der feuchten Schichten. Er veränderte daher die Versuche in der Weise, dass die untere Fläche der Platte mit Wasser in Berührung gesetzt wurde, dessen Temperatur von derjenigen des in dem Cylinder enthaltenen Wassers verschieden war; auch wurde eine Einrichtung getroffen, um von beiden Flächen der Platte die anhaftenden Wasserschichten mit grosser Schnelligkeit abwischen zu können. Die nunmehr gewonnenen Resultate zeigten deutlich den Einfluss verschiedener Plattendicke, und wenn man zu den Versuchen einen Stoff von weniger gut leitender Beschaffenheit genommen hatte, z. B. Blei, so standen die ermittelten Wärmeleitungs-Coëfficienten ganz nahe im umgekehrten Verhältnisse zu der Dicke der Platten. Das berechnete numerische Resultat aus diesen Versuchen giebt den Leitungscoëfficienten für eine Bleiplatte von 1 Quadratmeter Oberfläche und 1 Millimeter Dicke = 3,84, wenn man als Einheit diejenige Wärmemenge nimmt, wodurch die Temperatur von 1 Kilogramm Wasser um 1° erhöht wird.

Bezieht man sich nun auf das relative Leitungs-Vermögen der Metalle, so wie es von Despretz angegeben worden, so erhält man für diejenigen Wärmemengen, welche während einer Secunde verschiedene Platten von 1 Quadratmeter Oberfläche und 1 Millimeter Dicke, bei einer auf beiden Seiten stattfindenden Temperatur-Differenz von 1°, durchströmen, folgende Zahlen:

Gold	21,28	Kupfer	19,11	Blei	3,84
Platina	20,95	Eisen	7,95	Marmor	0,48
Silber	20,71	Zink	7,74	Porzellan	0,24

Ursache der gebundenen Wärme.

Cauchy*) hat über das Phänomen der Wärmebindung, oder der Wärmeabsorption, welche beim Übergang eines Körpers aus dem festen in den flüssigen oder aus dem flüssigen in den Gaszustand stattfindet, folgende hypothetische Erklärung gegeben. Indem er nämlich von der Annahme ausgeht, dass die Wärme auf der lebendigen Kraft der in Vibration gesetzten Moleküle eines Körpers beruhe, denkt er, dass das Phänomen wohl davon herrühre, dass die Moleküle im Gaszustand wirkliche Umwälzungen beschreiben, die sich jedoch im flüssigen und festen Zustand auf mehr oder weniger bedeutende Oscillationen einschränken.

Phänomen bei dem Gefrieren des Wassers.

Wenn man die Kugel eines empfindlichen Thermometers mit Mousselin überzieht, den Überzug benässt, und das eingedrungene Wasser in Frostkälte gefrieren lässt, so sieht man bekanntlich im Augenblick seines Erstarrens das Quecksilber im Thermometer plötzlich um ½ bis 1 Grad steigen, und eben so schnell auf den früheren Standpunct

*) L'Institut 1839, p. 388.

zurücksinken. Gewöhnlich erklärt man dieses Phänomen aus der bei dem Übergang des Wassers zur festen Form frei gewordenen Wärme. Henrici*) hält diese Erklärung für unzureichend, theils weil sie von dem Steigen des Thermometers über den Nullpunct keine Rechenschaft giebt, theils weil sie das schnelle Sinken nach der Eisbildung unerörtert lässt. Er glaubt daher dass das Phänomen nur eine Folge des Drucks sei, welchen das Krystallisiren der zusammenhängenden, die Thermometerkugel umgebenden Wasserhülle momentan gegen diese bewirkt.

Die Elektricität. Contakt-Theorie.

Der Ursprung und die Erklärung der galvanischen Erscheinungen ist fortwährend der Gegenstand verschiedenartiger Ansichten geblieben. Becquerel**) hat der Französischen Akademie der Wissenschaften die erste Abtheilung von einer Arbeit überreicht, die bestimmt ist, die Frage näher zu erörtern und die wider die sogenannte chemische Theorie erhobenen Einwürfe zu widerlegen. Diese erste Abtheilung enthält eine Prüfung der Volta'schen Grundversuche, oder der mittelst Condensator und Elektrometer beobachteten elektrischen Erscheinungen an zweien in gegenseitiger Berührung befindlichen Körpern. Von welchem Gesichtspuncte Becquerel den gegenwärtigen Stand der Frage auffasst, ersieht man am besten aus folgendem Auszuge seiner Äusserungen bei Überreichung seiner Abhandlung an die Französische Akademie. „Seit 18 Jahren beschäftige ich mich mit elektrochemischen Untersuchungen, aus wel-

*) Pogg. Annal. XLVII, p. 214.
**) Comptes rendus 1 Sem. p. 424.

chen unzweifelhaft hervorgeht, dass die chemische Action eine der wirksamsten Ursachen der Elektricitätsentwicklung beim Contact ist. Diese Ursache, nämlich den chemischen Ursprung der meisten Contakt-Phänomene, verkennen, heisst: das Augenscheinliche ableugnen, das wirklich bestehende nicht anerkennen wollen; denn die grosse Anzahl chemischer Zusammensetzungen, welche ich Ihnen oft vorgelegt habe, von denen mehrere Stoffen ähnlich sind, die in der Erde vorkommen, und von welchen der grössere Theil bis jetzt durch die gewöhnlichen chemischen Hülfsmittel nicht haben dargestellt werden können, verdanken sämmtlich ihre Entstehung der allmäligen Einwirkung elektrischer beim Contakt erzeugter Ströme, die begleitet waren von der chemischen Thätigkeit zweier Flüssigkeiten aufeinander oder einer Flüssigkeit auf einen festen Körper. Desgleichen ist jene Kette von constanter Wirkung, womit man Ströme von Sauerstoffgas erhält, nur aus Kali, Salpetersäure und aus zweien Platinstreifen gebildet, und ihre Wirksamkeit ist ebenfalls vom Contakt und der darauf folgenden Thätigkeit zweier Flüssigkeiten aufeinander abhängig. Ich könnte an tausend wohlbewährte Thatsachen erinnern, die beweisen, dass diejenigen elektrischen Ströme, welche eine anhaltende chemische Action äussern, entweder durch chemische oder durch mechanische oder durch Wärme-Einflüsse oder endlich durch Induction erzeugt sind, ohne dass sich dabei auch nur eine Spur von elektromotorischer Thätigkeit vorfindet."

Davy hatte behauptet, dass diejenigen Alkalien, Erden und Säuren, welche in fester und

trockner Form darstellbar sind, in Berührung mit Metallen eine Entwicklung von Elektricität bewirken, die mittelst des Goldblattelektrometers bemerkbar gemacht werden kann. Diese Angabe wird nun von Becquerel bestritten, der durch seine Versuche darzuthun sucht, dass in diesem Falle keine Elektricitäts-Entwicklung stattfindet, sobald alle nöthigen Vorsichtsmassregeln zur Vermeidung der Reibung beobachtet werden. Da indessen bei diesen Versuchen stets der eine von den beiden einander berührenden Körpern ein Nichtleiter war, so betrachtet sie Becquerel als weniger beweisend gegen die Contakt-Theorie, als diejenigen, welche er selbst seitdem über elektrische Phänomene bei der Berührung zwischen zwei Leitern angestellt hat. Bevor er zur Beschreibung seiner eigenen Versuche übergeht, erinnert er an eine vor längerer Zeit von Peltier entwickelte „originelle Idee" über die elektrische Wirkung des Contakts, welche, nach Becquerel's Meinung, nicht wie sie verdiente beachtet wurde. Nach dieser Idee besitzen die Metalle in ihrem natürlichen Gleichgewichtszustand ungleiche Mengen von Elektricität, positive oder negative, je nach ihrer besonderen Natur, und es ist eine Folge dieser Elektricität, dass selbst bei Abwesenheit jeder chemischen Action Ladungsphänomene entstehen und beobachtet werden können. Dieser von Peltier ausgedachte „neue Zustand der Materie" wird nun von Becquerel bei der Erklärung verschiedener Contakts-Erscheinungen zu Grunde gelegt, jedoch nur bei solchen, bei denen die chemische Action als das wirkende Princip nicht vorausgesetzt werden kann. Becquerel

wiederholte und bestätigte einen von Peltier angestellten Versuch, wonach eine Goldscheibe und eine Platinscheibe, die mittelst eines Platindrahts mit einander in Berührung gesetzt wurden, Elektricität annahmen, und zwar die erstere positive, die letztere negative. „Die Anhänger der Contakt-Theorie" sagt Becquerel „betrachten dieses Factum als einen Beweis für die Existenz der elektromotorischen Kraft, weil hier keine von beiden Scheiben, so wie es bei den Volta'schen Versuchen geschah, mit befeuchteten Fingern berührt wurde. De la Rive antwortet hierauf, dass das *Platin* in der Luft eine allmälige chemische Einwirkung erfahre, die demselben negative Elektricität ertheile, und dass hieraus die beobachteten Wirkungen entspringen. Peltier dagegen, der beim Platin einen negativen Zustand annimmt, behauptet, dass dieser seinem eigenthümlichen Wesen angehöre, und dass die beobachteten Wirkungen sich von den ungleichen elektrischen Zuständen beider in Berührung tretenden Metalle herleiten." „Ich bemerke hierzu: wenn wirklich die elektromotorische Kraft die Ursache der Erscheinung ist, oder wenn das Platin negativ wird zu Folge einer langsamen durch die Luft bewirkten Oxydation, warum habe ich nicht die geringste Wirkung erhalten, als ich die eine von zweien Platin-Condensatorplatten mit einem Goldstreifen, die andere mit einem durch destillirtes Wasser befeuchtete Finger berührte? Diese Frage dürfte schwer zu beantworten sein. Alles was man gegenwärtig hierüber sagen kann, beschränkt sich darauf, dass das Platin, aus welchem Grunde es nun sein mag, sich in einem fortdauernd negativen

Zustand zu befinden scheint, der in keinem andern Falle ausser in dem, welchen ich sogleich angeben will, aufgehoben werden kann." War die eine Condensatorplatte von Gold, die andere von Platin und wurde die erstere durch einen mit gewöhnlichem Wasser, die letztere durch einen mit verdünntem Königswasser befeuchteten Finger berührt, so zeigte sich kein Effect. Hier war also der negative Zustand des Platins aufgehoben worden. Vertauschte man dagegen das Königswasser mit einer alkalischen Lösung, so entstand eine sehr bemerkbare Wirkung. Becquerel glaubt daher, dass die Säure durch Einwirkung auf die Feuchtigkeit der Finger positive Elektricität annimmt, welche im erstern Falle die dem Platin eigne negative Elektricität neutralisirte. Durch diese Versuche wird nun nach seiner Meinung, Peltiers oben angeführte Annahme bestätigt, dass die Metalle einen eigenthümlichen elektrischen Zustand besitzen, der von jeder chemischen Einwirkung unabhängig ist und dessen Vorhandensein die elektrischen Wirkungen in ihrer Allgemeinheit verwickeln muss. Becquerel glaubt ferner diesen den Metallen eignen elektrischen Zustand als eine Ursache ihrer grösseren oder geringeren Geneigtheit sich mit Säuren oder Alkalien zu verbinden, annehmen zu müssen. Es ist schwer einzusehen, wo der Unterschied liegt zwischen dieser Ansicht und der sogenannten Contakts-Theorie, deren Richtigkeit gleichwohl von Becquerel fortwährend bestritten wird. Vielleicht wird man in dieser Hinsicht in der ausführlicheren Abhandlung denjenigen Aufschluss finden, welchen man in dem bis jetzt mitgetheilten Auszuge vermisst.

Die Becquerelsche Kette.

Unter den Einwürfen die man bisher gegen die Volta'sche Ansicht gemacht hat, bildet das Wesen der sogenannten Becquerelschen Kette unbestreitbar einen der bemerkenswerthesten. Dieselbe besteht, wie bekannt, aus zweien mit entgegengesetzten Eigenschaften begabten Flüssigkeiten, die einander berühren, und aus zwei Platinstreifen, welche je in eine von beiden Flüssigkeiten eingetaucht sind und durch Leitungsdrähte mit einem Multiplicator in Berührung stehen. Letzterer zeigt dann die Gegenwart eines sehr bemerkbaren elektrischen Stroms. Dieser Versuch wird von Becquerel und überhaupt von den Anhängern der chemischen Theorie als ein ausgemachter Beweis betrachtet, dass die chemische Wirkung zwischen den Flüssigkeiten und nicht der Metallcontakt den elektrischen Strom erregt. Denn hier ist nur ein Metall und Flüssigkeiten können der Volta'schen Theorie gemäss nicht als Elektromotoren angesehen werden, oder wenigstens doch nicht in demselben Sinne wie die Metalle. Ein Metall kann nämlich nach dieser Theorie in der Kette nicht eine Flüssigkeit ersetzen, gerade weil es selbst mit elektromotorischer Kraft begabt ist. Die Anhänger der Contakt-Theorie haben bisher den Becquerel'schen Versuch aus dem Umstande zu erklären gesucht, dass die Metalle bei der Berührung mit verschiedenen Flüssigkeiten erweislich einen ungleichen elektrischen Zustand annehmen und dass folglich hier die beiden Platinstreifen nicht aus demselben Metalle bestehend können betrachtet werden, indem ihre elektrische Beschaffenheit auf verschiedene Weise verändert worden ist.

Fechner*), dessen Untersuchungen über die Theorie der elektrischen Erscheinungen sich stets auszeichnen durch eine sehr gewissenhafte und unpartheiische Prüfung aller möglichen Umstände, die zu irrigen Resultaten führen können, hat nun den in Rede stehenden Versuch einer sorgfältigen experimentellen Kritik unterworfen. Um ausser der gegenseitigen Einwirkung beider Flüssigkeiten jede andere Quelle der Elektricität entfernt zu halten, wurde der Versuch auf folgende Art angeordnet. Zwei Glasgefässe, die wir *a* und *b* nennen wollen, wurden mit einerlei Flüssigkeit angefüllt (Brunnenwasser, Kochsalzlösung, Salpeterlösung oder dergleichen mehr) und in jedes derselben ein mit dem Multiplikator verbundener Platinstreifen eingetaucht. Die Flüssigkeiten in diesen beiden Gefässen wurden hierauf mittelst einer heberförmig gebogenen und dieselbe Flüssigkeit enthaltenden Glasröhre mit einander in Verbindung gesetzt. Wenn alsdann der Multiplikator das Dasein irgend eines elektrischen Stroms zeigte, was sehr oft der Fall war, so bewies diess einen ungleichen Zustand beider Platinstreifen; sie wurden in diesem Falle herausgenommen und sorgfältig gereinigt, so lange bis ein erneuerter Versuch die vollkommen gleiche Beschaffenheit derselben zu erkennen gab; worauf man die Verbindung beider Gefässe unterbrach. Um den Erfolg der Versuche von dem Einflusse des ungleichen Leitungswiderstandes der verschiedenen Flüssigkeiten ganz unabhängig zu machen, bediente sich Fechner stets des im vorigen Jahresbericht Seite 117 er-

*) Pogg. Ann. XLVIII, p. 1 und 225.

wähnten Multiplikators, dessen feiner, 16000 Fuss langer Leitungsdraht selbst einen so grossen Widerstand gegen den Strom ausübte, dass der ganze Leitungswiderstand der Kette, bei allen Veränderungen des Versuchs, als unveränderlich betrachtet werden durfte. Zwei andere Gefässe A und B wurden jetzt, jede mit einer anderen Flüssigkeit z. B. mit Salpetersäure und Kali, angefüllt und das eine mit dem Gefässe *a*, das andere mit dem Gefässe *b* durch heberförmig gebogene und mit der Flüssigkeit der Gefässe *a* und *b* gefüllte Röhren in Verbindung gesetzt. Verband man *A* und *B* durch ein ähnliches und dieselbe Flüssigkeit enthaltendes Heberrohr, so entstand keine Wirkung. Wurde dagegen das zuletzt erwähnte Glasrohr mit Salpetersäure oder mit Kalilösung gefüllt, so gab der Multiplikator einen sehr bemerkbaren Ausschlag, der unmittelbar nach Herstellung der Verbindung bedeutend stärker war als eine Weile nachher. Dieser Versuch, bei dessen Anfang wenigstens jede Veranlassung zu einer ungleichen Veränderung der Metallstreifen entfernt worden war, zeigt also unzweifelhaft, dass eine Elektricitätsentwicklung durch die Einwirkung zweier Flüssigkeiten aufeinander statt finden kann. Ob aber diese Wirkung eine Folge des blossen Contaktes zwischen denselben oder ihrer gegenseitigen chemischen Einwirkung war, musste man einstweilen dahin gestellt sein lassen. Ein ganz bemerkenswerther Umstand bei diesen Versuchen, welcher zeigt, wie vorsichtig man sein muss bei der Aufstellung von Folgerungen aus gemachten Beobachtungen, ist der folgende: Fechner bestimmte sorgfältig die Intensität des

entstandenen Stroms, welche sich entweder durch die Grösse der Ablenkung zu erkennen gab, wenn nämlich die ursprüngliche Stellung der Multiplikatornadel mit der Richtung der Drahtwindungen parallel war, oder auch durch die Schnelligkeit der Oscillationen, wenn man ursprünglich der Nadel eine mit jener Richtung winkelrechte Stellung gegeben hatte. Hierauf wurde der Versuch durch Versetzung der Platinstreifen in die Gefässe *A* und *B* und des Glashebers, der zuvor *A* und *B* verbunden hatte in die Gefässe *a* und *b*, in einen dem Becquerel'schen ganz ähnlichen verwandelt. Der nun mehr entstandene Strom, auf dieselbe Art gemessen, zeigte, ungeachtet das leitende System ganz unverändert geblieben war, eine um mehr als 60 Grad grössere Intensität als bei dem vorerwähnten Versuche und seine Richtung war entgegengesetzt *). Es folgt hieraus ohne Widerspruch, dass die Wirkung des Kalis und der Säure aufeinander, statt, so wie Becquerel glaubt, die wahre Ursache des von ihm entdeckten Stroms zu sein, umgekehrt dahin trachtet, diesen Strom zu vermindern; derselbe muss folglich seine Entstehung von einer ganz andern Ursache ableiten, nämlich von der Einwirkung der Flüssigkeiten auf das Platin, eine Wirkung die bekanntlich von keiner chemischen Thätigkeit begleitet ist. Dass die zuletzt erwähnte Einwirkung wirklich auf einer Veränderung der

*) Diese Umkehrung des Stroms ist übrigens nur scheinbar, sie ist eine Folge der Umkehrung des ganzen Systems, daher denn auch die daraus abgeleiteten Schlüsse nicht ganz richtig sein können. Zu vergleichen, Annal. der Chem. u. Pharm. XXXV, p. 1. Anm. d. Ü.

elektrischen Eigenschaften der Platinstreifen beruht, sieht man am besten daraus, weil wenn beide aus den Gefässen *A* und *B* genommen und wieder in *a* und *b* (die beide mit Salpeterlösung gefüllt sind und wieder durch ein Heberrohr verbunden werden) zurückgebracht werden, sie gleichwohl fortfahren einen Strom in Circulation zu setzen, wenn man nicht durch erneuerte Reinigung derselben den in ihnen geweckten veränderten Zustand wieder weggenommen hat. Es ist schon bemerkt worden, dass in dem zuerst angeführten Versuche der Strom im ersten Augenblicke der Einwirkung bedeutend stärker war als einige Zeit nachher, und dass seine Intensität rasch abnahm. Der Grund zu dieser Verminderung schien anfangs zugeschrieben werden zu müssen der Bildung einer Schicht neutraler Salzlösung zwischen Säure und Alkali, wodurch deren unmittelbare Berührung mit einander unterbrochen wurde. Weitere Versuche haben jedoch Fechner überzeugt, dass jene Intensitätsverminderung, wenigstens der Hauptsache nach, sich herleitet von der secundären Ladung der Kette, deren Richtung derjenigen des ursprünglichen Stroms entgegengesetzt ist.

Diese Versuche sind von Fechner auf verschiedene Weise abgeändert worden; sie alle hier anzuführen, würde der Raum nicht gestatten; jedoch dürfen wir folgende daraus hervorgehende Umstände nicht unberührt lassen: einmal, dass die Fähigkeit verschiedener Flüssigkeiten bei der gegenseitigen Berührung Elektricität zu erregen, zu ihrer wechselseitigen chemischen Verwandtschaft in keinem directen Verhältnisse zu stehen

scheint; dann, dass es keineswegs gleichgültig ist, mit was für Flüssigkeiten die Gefässe *a* u. *b* gefüllt werden, woraus hervorgeht, dass der Totaleffect nicht ausschliesslich aus der Wechselwirkung der Flüssigkeiten in den Gefässen *A* u. *B* entspringt, sondern zum Theil auch auf derjenigen Thätigkeit beruht, welche diese Flüssigkeiten auf den Inhalt der beiden übrigen Gefässe ausüben.

Die wahrscheinlichste Ansicht von den vorliegenden Thatsachen ist nach Fechner die folgende: *a*) „dass die Flüssigkeiten gegeneinander, ganz so wie bei ihrer Berührung mit Metallen, und auf dieselbe Weise wie die letzteren gegen einander, elektromotorisch wirken, und dass sie in dieser Hinsicht dem allgemeinen Gesetze der galvanischen Spannungsreihe unterworfen sind; *b*) dass daher, wenn man nur die nächsten Folgen der Berührung in's Auge fassen wollte, in einer galvanischen Kette von Flüssigkeiten und Metallen, kein Strom entstehen kann, sondern nur ein Gleichgewichtszustand (so wie, wenn der flüssige Körper Quecksilber ist), und dass bei Versuchen mit dem Condensator nicht das Verhältniss des Metalls zu der demselben zunächst liegenden, sondern nur zu der entferntesten Flüssigkeit in Betrachtung kommen kann; *c*) dass aber durch die entgegengesetzte Elektricität, welche an den Berührungsoberflächen entsteht, secundäre Effecte (chemische oder ähnliche Wirkungen) zwischen den Metallen und den zusammengesetzten Flüssigkeiten hervorgehen, welche jenen Gleichgewichtszustand aufheben und die Abänderung des Erfolgs am Condensator bewirken; *d*) dass

der zusammengesetzte Erfolg dieser secundären Effecte im Allgemeinen ein solcher ist, dass für die Versuche am Condensator und die Strömungswirkungen in geschlossenen Ketten dasselbe Resultat heraus kommt, als wenn die Flüssigkeiten mit Vernachlässigung ihrer elektromotorischen Wirkung bloss Leiter wären und alles von der elektromotorischen Wirkung der Metalle unter einander abhinge, so dass man, wo es sich nicht darum handelt, auf den letzten Grund der Erscheinungen zurückzugehen, bei dieser Darstellungsweise stehen bleiben kann. Die Art wie ich mir die Verknüpfung dieser Umstände in geschlossener Kette als möglich vorstelle, habe ich schon früher*) angegeben, ohne ihr indessen mehr Werth beilegen zu wollen, als Hypothesen zukommen kann."

Regelmässigkeit in den chemischen Wirkungen der Säule.

Wenn man mit einiger Aufmerksamkeit den Untersuchungen folgt, welche von verschiedenen Verfassern in verschiedenen Ländern über die Phänomene der elektrischen Säule angestellt worden sind, so kann man nicht umhin eine Verschiedenheit wahrzunehmen, welche bei diesen verschiedenen Autoren in der Art, die quantitativen Resultate ihrer Untersuchungen zu beschreiben und zu beurtheilen, statt findet. Bei fast allen Deutschen Verfassern, oder im Allgemeinen bei allen denjenigen, für welche wegen ihrer Bekanntschaft mit der Deutschen Sprache, die Deutsche wissenschaftliche Literatur zugänglich ist, findet man stets das Ohm'sche Gesetz als das leitende Princip benutzt, sowohl für die Anordnung der Versuche, wie für die Auslegung der Re-

*) Jahresbericht, 19, p. 132.

sultate derselben. Diese Autoren ziehen keine Folgerung ohne die sorgfältigste Erwägung des Ohm'schen Gesetzes, damit alles vermieden wird, was nicht unmittelbar in Beziehung mit der Grundlage steht, welche den eigentlichen Gegenstand der Untersuchung ausmacht. Bei Französischen und Englischen Verfassern dagegen, werden fast ohne Ausnahme, noch die alten, unbestimmten Ausdrücke *Quantität* und *Intensität* in demselben Sinne wie früher gebraucht. Man findet daher nicht selten die angeführten Schlussfolgen, obschon sie von dem Resultate mehrerer einwirkender Ursachen abhängig sind, gleichwohl ausschliesslich nur auf eine einzige dieser Ursachen gestützt, und daher mit andern eigentlich nur im Detail veränderten Untersuchungen, wo nicht im Widerspruche stehend, wenigstens quantitativ bedeutend davon abweichend. Schon im vorhergehenden Jahresberichte gab Ohm's vorher erwähnte wichtige Abhandlung Anlass zu dieser Bemerkung. Die wissenschaftlichen Journale des verflossenen Jahres haben dieselbe von Neuem und in verstärktem Grade hervorgerufen. Man muss hiernach vermuthen, dass das Ohm'sche Gesetz, wenn auch bereits vierzehn Jahr alt, in denjenigen Ländern, wo man der Deutschen Sprache nicht allgemein kundig ist, bis jetzt noch nicht bekannt geworden ist; auch ist dasselbe unseres Wissens weder in die Französische noch in die Englische Sprache übertragen worden, wenn auch Pouillet vor etwa zwei oder drei Jahren durch eigne Untersuchungen im Wesentlichen zu denselben Resultaten wie Ohm gelangte.

Als einen Beleg für das Gesagte und zugleich

um eine neue Bestätigung von der Regelmässigkeit der chemischen Wirkungen der Kette zu geben, führt Poggendorff*) eine Reihe von Versuchen an, welche in grossem Maasstabe von Walker, Gassiot, Sturgeon und Mason angestellt und von dem erstgenannten mitgetheilt worden sind. Diese Versuche, welche zum Gegenstand hatten, die Abhängigkeit der chemischen Wirkung von der Anzahl und Grösse der elektrischen Paare zu ermitteln, wurden ausgeführt mit 160 nach Daniells Princip der constanten Wirkung gebildeten Gliedern, die in eben so vielen Porzellangefässen vertheilt waren. Das Zink stand in einer Kochsalzlösung und das Kupfer in einer Lösung von Kupfervitriol; Pappcylinder schieden die beiden Flüssigkeiten von einander. Von diesen 160 Paaren wurden 8 Säulen von je 20 Gliedern gebildet, welche wieder auf verschiedene Weise verbunden werden konnten. Man war hierdurch im Stande die Wirkungen von Säulen aus 20, 40, 60 bis zu 160 Gliedern, oder aus 20 Gliedern, bei mehr und mehr bis aufs 8fache vergrösserten Oberflächen mit einander zu vergleichen. Walker führt zuerst drei nach der erstgenannten Anordnung ausgeführte Versuchsreihen an, in welchen die Zeiten bestimmt werden, die bei Zersetzung von Schwefelsäurehaltigen Wasser zur Entwicklung einer gewissen Gasmenge erforderlich sind. Aus der einen dieser Reihen könnte man folgern, dass die chemische Wirksamkeit mit der Anzahl der Paare bis zu einem gewissen Maximum (hier bei 120 Paa-

*) Pogg. Ann. XLVII. p. 123.

ren) wächst, dass aber, wenn die Paare über diese Zahl hinaus vermehrt werden, eine, obschon unbedeutende Verminderung eintritt. Bei Mittheilung dieser Versuche in der Bibliotheque universelle Sec. III, T. XVIII. p. 371 sagt de la Rive, dass dieselben ein von ihm schon früher erhaltnes Resultat bestätigen, dasjenige nämlich, dass die chemischen Wirkungen mit der Anzahl der Paare nicht unbegränzt zunehmen. Die beiden andern Versuchsreihen, welche nicht zu demselben Resultat führen, lässt aber de la Rive ganz und gar unberührt, auch finden sie sich nicht in der in l'Institut für 1839. p. 174 mitgetheilten Zusammenstellung. Das Ohmsche Gesetz leitet bekanntlich zu dem Schlusse, dass die Wirksamkeit der Säule stets mit der Zahl der Paare wachsen muss, jedoch unter der Voraussetzung, dass alle Paare einander vollkommen gleich sind. Wenn diese letztere Bedingung nicht erfüllt ist, so gibt, wie Poggendorff nachweist, eben dieses Gesetz von solchen wie das obige scheinbar widersprechenden Resultaten, vollständige Rechenschaft.

Bezeichnen wir nämlich durch e, e', e'', e'''.... die elektromotorische Kraft der einzelnen Glieder einer Batterie, oder (um die Berücksichtigung irgend einer besonderen Theorie der elektrischen Säule zu vermeiden) die Elektricitätsmenge, welche in der Zeiteinheit durch jeden Querschnitt derselben strömen würde, wenn sie einzeln durch ihre Verbindungsdrähte zur Kette, geschlossen wären; durch w, w', w'', w'''... den Widerstand in denselben, den Verbindungsdraht bei jedem mitgezählt, und durch z den Widerstand in dem

passiven Gliede der Kette, so ist nach der Ohmschen Theorie, die Intensität des Stroms der ganzen Batterie: $J = \frac{e + e' + e'' + e''' + \ldots}{w + w' + w'' + w''' + \ldots + z}$

Hieraus erhellt zu Genüge, dass J bei Aufbauung einer Batterie bald zu- bald abnehmen muss, je nachdem bei den zugefügten Gliedern die Werthe der Brüche $\frac{e^{IV}}{w^{IV}}$; $\frac{e^{V}}{w^{V}}$ .... entweder eben so gross oder grösser oder kleiner als die $\frac{e}{w}$, $\frac{e''}{w''}$ ... der schon vorhandenen Glieder sind, dass ferner auf diese Zu- und Abnahme der Werth von z einen sehr bedeutenden Einfluss ausübt. Hat unter den Brüchen, welche die Intensität der Ströme der einzelnen Glieder, für sich geschlossen, bezeichnen, $\frac{e}{w}$ den grössten und $\frac{e'''}{w'''}$ den kleinsten Werth, und ist n die Anzahl der Glieder der Batterie, so liegt der Werth von J immer zwischen den beiden Gränzen:

$$\frac{ne}{nw + z} \text{ und } \frac{ne'''}{nw''' + z},$$

und niemals kann er die eine oder die andere Gränze vollständig erreichen, sobald nicht alle Glieder dem Werthe $\frac{e}{w}$ oder $\frac{e'''}{w'''}$ entsprechen. Poggendorff bemerkt hierzu, dass es nothwendig Fehlern in den Messungen zugeschrieben werden muss, wenn man hier und da gefunden zu haben glaubte, dass bei einer Batterie aus ungleich starken Gliedern, die Intensität des Stroms immer dem schwächsten Gliede entspreche, oder

vielmehr der Intensität einer aus lauter solchen Gliedern erbauten Batterie gleichkomme.

Was hier so eben von der Intensität des Stroms gesagt worden, gilt auch für die chemische Wirkung desselben, welche, wie Faraday bewiesen hat, der Intensität des Stroms, d. h. der Elektricitätsmenge welche die Kette durchströmt, proportional ist. Offenbar verbindet hier Poggendorff mit dem Worte *Intensität* einen ganz andern Begriff, als man vorher demselben beigelegt hat. Obschon es nun im Ganzen ziemlich gleichgültig sein kann, welchen Namen man einer Sache gibt, sobald nur der Begriff, den man damit ausdrücken will, ganz bestimmt ist, so sollte man doch, so viel möglich, solche Benennungen vermeiden, welche durch Unbestimmtheit vielleicht zu Missverständnissen führen können. Der Grund zu dieser Bemerkung bei der betreffenden Benennung wird gewiss einleuchten. Nach dem Vorhererwähnten versteht Poggendorff und überhaupt die meisten, welche der Ohm'schen Theorie beipflichten, unter Intensität des Stroms, die Elektricitätsmenge, welche in einer gegebnen Zeit durch die Kette strömt, ohne Rücksicht auf deren Dimension und übrige Verhältnisse. In jedem Abschnitte von ein und derselben elektrischen Kette findet sich also eine gleiche Intensität des Stroms. Wenn man aber bei dem Worte Intensität den gewöhnlichen Begriff auffasst, nämlich den einer gewissen Wirkung in jedem Puncte, und diese Wirkung muss in dem vorliegenden Falle natürlicherweise der Durchschnittsfläche des Leiters umgekehrt proportional sein, so findet man, dass die ältere Be-

nennung *Quantität*, weit passender als *Intensität*, den Begriff ausdrücken würde, den man mit dem zuletzt genannten Worte verbindet. Um indessen die älteren Benennungen, in welchen man sich gewöhnt hat, andere Begriffe einzumischen, die der Natur des Stroms fremd sind und welche die Ohm'sche Theorie fortan zu entfernen lehrt, ganz zu vermeiden, so dürften die Worte: *Masse* und *Dichtigkeit* nicht unpassende Namen sein für diejenigen Eigenschaften des Stroms, um deren Hervorhebung es sich handelt. Die chemischen und magnetischen oder dynamischen Phänomene würden dann abhängig sein von der Masse des Stroms; die physiologischen und Wärmephänomene von dessen Dichtigkeit.

Walker hat ferner einen Versuch mitgetheilt, worin die 160 Paare in 8 Gruppen vertheilt waren, die man in der Art mit einander verband, dass sie eine Säule von 20 Gliedern mit 8 mal so grosser Fläche bildeten. Er erhielt nun, während einer bestimmten Zeit $4\frac{1}{2}$ mal so viel Gas als vorher, da die Säule aus 160 einfachen Paaren bestand, und er hält dieses Resultat für sehr wichtig für die praktische Anwendung der elektrischen Säule. Poggendorff zeigt indessen dass dasselbe nichts enthält, was nicht hätte können mit Sicherheit vorausgesagt werden, wenn es noch nie beobachtet gewesen wäre. Denn behalten wir die früher gewählte Bezeichnung bei, so hat man für die Intensität der Batterie aus 160 Gliedern den Ausdruck: $J = \frac{160 \cdot e}{160\,w + z}$; und für die Intensität einer Säule von 20 Elementen von achtfacher Plattengrösse und achtfacher Dicke der Ver-

bindungsdrähte: $J' = \frac{20\,e}{20.\frac{1}{8}\,w + z}$. Das Verhältniss beider Intensitäten ist demnach $\frac{J'}{J} = \frac{160\,w + z}{20\,w + 8z}$. Bei gegebner Zahl und Grösse der Platten hängt dieses Verhältniss also ganz von den Werthen der Grössen w und z ab. Ist $z = 20\,w$, was leicht der Fall sein könnte, wenn in der Zersetzungszelle reines Wasser und in den übrigen Zellen eine Säure oder Salzlösung enthalten wäre, so würde $J' = J$, d. h. beide Säulen würden gleich stark wirken. Ist aber $z = 2\,w$, d. h. ist der Leitungswiderstand in der passiven Zelle doppelt so gross, wie in jeder einzelnen, wirksamen, so wird $J' = 4{,}5\,J$, oder ganz so wie es Walker gefunden. „Alles dieses" sagt Poggendorff, sind einfache Folgerungen aus der Ohm'schen Theorie; da indess diese Theorie, selbst bei uns, noch lange nicht die Anerkennung gefunden hat, die sie wegen ihrer Unentbehrlichkeit zur gründlichen Einsicht in die Wirkungsweise der elektrischen Ströme zu finden verdient, ja bei den Physikern in Frankreich und England so gut wie völlig unbekannt ist (daher denn auch dort eine grosse Anzahl von Versuchen gemacht wird, die ganz unnütz sind, entweder weil man deren Resultate vorhersehen kann, oder weil sich, wegen vernachlässigter Bestimmung der nothwendigsten Data, keine reinen Resultate aus denselben ableiten lassen), so wird es nicht überflüssig gewesen sein, an einem speciellen und leicht fasslichen Beispiel ihren Nutzen gezeigt zu haben."

Verhältniss zwischen dem Leitungsvermögen und der chemischen Zersetzung von Flüssigkeiten.

Botto und Avogrado *) haben eine Unter-

*) Ann. de Ch. et de Ph. LXXI, p. 5.

suchung mitgetheilt, wodurch sie beweisen wollen, dass das von Faraday entdeckte Gesetz des constanten Verhältnisses zwischen der chemischen Wirksamkeit und der Elektricitätsmenge des die erstere verursachenden Stroms auch für die Fälle richtig ist, welche von Faraday selbst als Ausnahmen betrachtet werden. Faraday nimmt nämlich als möglich an, dass ein gewisser Theil der strömenden Elektricität durch Flüssigkeiten gerade so wie durch Metalle fortgepflanzt werden könne, d. h. ohne irgend eine chemische Wirkung zu veranlassen, und dass die Fortpflanzung *sehr* schwacher Ströme vielleicht auf diese Weise geschehe. Diese Ansicht wird von Botto und Avogrado bestritten, indem sie darzulegen suchen, dass die Fortpflanzung des Stroms durch eine Flüssigkeit in allen Fällen eine chemische Wirkung zur Folge habe, wiewohl manche Umstände dazu beitragen können, dieselbe zu verstecken. — Bei dieser Untersuchung wird noch eine andere Frage behandelt, die einen vermehrten Beweis liefert, wie wenig bekannt bis jetzt das Ohm'sche Gesetz geworden ist. Die Verfasser, welche bei ihren Versuchen hauptsächlich magneto-elektrische Ströme benutzten, haben nämlich geglaubt, durch eine besondere Untersuchung diese Ströme mit den hydroelektrischen vergleichen zu müssen, und zwar hinsichtlich ihrer *Intensität*; unter welchem Worte sie eine dem Strom innewohnende Eigenschaft verstehen, vermittelst der er in höherem oder niederem Grade das Vermögen besitzen soll, Widerstände zu überwinden. Als die wichtigsten Resultate dieser letzteren Untersuchung werden angegeben: 1) dass

die Intensität im Allgemeinen bei den inducirten Strömen geringer ist als bei den hydroelektrischen, selbst dann, wenn die letzteren nur aus einem einfachen Paare entspringen; 2) dass die Intensität mit der Anzahl Spiralwindungen wächst und 3) dass dieselbe unabhängig zu sein scheint von der grösseren oder geringeren Stärke der inducirenden magnetischen Kraft. Dass Botto und Avogrado die Möglichkeit geahnet, diese Resultate auf eine mit der, ihnen völlig unbekannten Ohm'schen Theorie, übereinstimmende Art zu erklären, erhellt aus folgender Aeusserung: „Wir haben schliesslich die Frage an uns gerichtet: ob das, was man Intensität des Stroms nennt, auch wirklich eine Eigenschaft sei, wodurch verschiedene Ströme sich von einander unterscheiden, unabhängig von ihrer absoluten Stärke, oder ob die grössere oder geringere Leichtigkeit, womit diese Ströme die feuchten oder unvollkommenen Leiter durchdringen, nicht vielmehr eine Folge sei von mehr oder weniger grossen Widerständen, die der übrige Theil der Kette ihrem Rücktritte entgegengesetzt, so wie diess Peltier schon früher behauptete; und wir bemerkten, dass keins der Resultate zu welchen wir gelangt sind, dieser Vorstellungsweise widersprach."

Chemische Kraft des elektrischen Stroms.

Matteucci *) hat eine Arbeit mitgetheilt, welche bestimmt ist, das Faraday'sche Gesetz der festen elektrolytischen Wirkung des elektrischen Stroms näher zu beleuchten. Der Gegenstand des ersten Theils dieser Untersuchung ist die Bestimmung des Verhältnisses der chemischen Wirk-

*) Ann. de Ch. et de Ph. LXXI, p. 90.

samkeit des Stroms zu der Anzahl und Grösse der elektrischen Paare, so wie zu der Beschaffenheit der flüssigen und metallischen Leiter u. s. w. Wir können die Resultate dieser Arbeit nicht kürzer und bestimmter bezeichnen, als indem wir sagen, dass sie alle, ohne Ausnahme nach dem Ohm'schen Gesetze konnten vorausgesehen und wahrscheinlich auch quantitativ berechnet werden, in so fern alle für eine solche Rechnung nöthigen Angaben bekannt waren. Der zweite Theil gehört mehr zur Chemie als zur Physik und wird daher *in der* chemischen Abtheilung des Jahres*berichtes* besprochen werden.

Zersetzung u. Rückbildung des Wassers.

Grove*) hat einen Versuch beschrieben, durch welchen der im vorigen Jahresberichte S. 122 erwähnte Einfluss der Gase auf die elektromotorischen Eigenschaften der Metalle aufs Neue bestätigt wird. Zwei Streifen von Platinblech, 2 Zoll lang, $\frac{5}{8}$ Zoll breit, wurden im Boden eines Glasgefässes senkrecht eingekittet, so dass sie unten hervorgingen. Um sie zu reinigen, oder um beide in einerlei Zustand zu versetzen wurden beide als positiver Pol einer Säule angewendet. Nachdem letztere einige Zeit in Wirksamkeit gewesen, wurde sie weggenommen und über jeden Platinstreifen eine Glasröhre gestürzt, von welchen die eine mit Wasserstoffgas, die andere mit Sauerstoffgas halb angefüllt war. Je nachdem die Röhren höher oder niedriger gestellt wurden, standen die Streifen entweder ganz und gar in der Säure, oder auch nur halb in der Säure, halb im Gas. Im ersteren Falle blieb die Nadel eines mit den

*) Phil. Mag. XIV, p. 129.

Platinstreifen verbundenen Galvanometers beinahe ganz ruhig; im andern Falle dagegen zeigte sie eine heftige Ablenkung und stellte sich bei 15°. Der im Wasserstoffgas stehende Platinstreifen verhielt sich wie das Zink in der Volta'schen Säule. Wenn man die Platinplatten, während sie zur Hälfte in die Gase hineinragten, mit den Metallen einer einfachen Volta'schen Kette verband, die im Sauerstoff mit dem Zink, die im Wasserstoff mit dem Kupfer, so erfolgte ein rasches und starkes Steigen der Säure, in der mit Wasserstoff gefüllten Röhre ein doppelt so starkes als in der andern. Zu der Wasserzersetzung gesellte sich hier also sogleich eine Wiedervereinigung der Gase, vermöge der bekannten Eigenschaft des Platins, die hier durch den Strom der Kette scheint erhöht worden zu sein.

Das chemische und das magnetische Galvanometer.

Jacobi *) hat eine Vergleichung zwischen dem chemischen und magnetischen Galvanometer mitgetheilt, d. h. zwischen der chemischen und magnetischen Wirkung der Säule, betrachtet als *Maass* für die elektrischen Phänomene überhaupt. In der Volta'schen Kette, deren Stärke während der Dauer der Versuche durch Benutzung von mehr oder weniger Paaren auf verschiedene Art verändert wurde, wurde sowohl Faraday's sogenanntes *Volta-Elektrometer*, nämlich ein Wasserzersetzungs-Apparat, worin das Volum der gebildeten Gase genau gemessen werden konnte, als auch ein zur Messung der magnetischen Kraft des Stroms geeignetes Instrument eingesetzt. Zu diesem letzteren Zwecke gebrauchte Jacobi wech-

*) Pogg. Ann. XLVIII. p. 26.

selsweise ein nach Nervanders Angabe verfertigtes Galvanometer *), in welchem die Tangenten der Abweichungen mit der Stärke des Stroms proportional sind, und die Becquerel'sche sogenannte elektro-magnetische Wage **). In jeder Versuchsreihe beobachtete man die während des Verlaufs von 1 Minute, mittelst 3, 4 u. s. w. bis zu 13 Paaren gebildeten Gasmengen, G; so wie die entsprechenden Galvanometer-Ablenkungen, α; oder auch die Gewichte, m, womit zur Herstellung des Gleichgewichts die Wage belastet werden musste. Um zu erfahren, wie weit die chemischen und magnetischen Wirkungen miteinander proportional waren, wurden die Gasmengen berechnet, mit Zugrundelegung der Formeln $G' = A \operatorname{tng} \alpha$ oder $G' = B . m$, nachdem die Constanten A und B mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate aus allen 11 Beobachtungen abgeleitet worden waren. Die Übereinstimmung zwischen den auf diese Weise berechneten Werthen von G' und den beobachteten G, setzte nun ausser allen Zweifel, dass die chemischen und magnetischen Wirkungen des Stroms mit einander proportional waren. Hieraus schien bei dem ersten Anblick folgen zu müssen, dass der magnetische Galvanometer von dem chemischen müsse ersetzt werden können. Aber diess verhält sich gleichwohl nicht so, und die Gründe davon sind leicht einzusehen. Die hier in Rede stehenden Versuche zeigen nämlich nur, dass die chemischen und magnetischen Wirkungen durch *denselben*

*) Jahresbericht. XV. p. 23.

**) Jahresbericht. XVIII. p. 59.

Strom auch in demselben Verhältnisse geweckt werden; aber daraus folgt keineswegs eine gleiche Proportionalität für *verschiedene* Ströme. In den magnetischen Galvanometern, deren leitendes System aus einem Metalldraht besteht, ist der Leitungswiderstand unabhängig von der Stärke des Stroms und folglich constant. Bei *absoluten* Messungen kann daher der eigne Einfluss des Instrumentes ein für allemal bestimmt werden; bei *relativen* braucht man ihn gar nicht zu berücksichtigen. In den chemischen Galvanometern dagegen, deren leitendes System aus einer zwischen zwei Metallplatten befindlichen Flüssigkeit besteht, verändert sich der Leitungswiderstand mit der Stärke des Stroms. Der eigne Einfluss des Instruments ist somit veränderlich; und wenn man auch in der Folge für diese Veränderlichkeit ein bestimmtes Gesetz sollte ableiten können und dadurch den Einfluss des Instrumentes beseitigen, so müssen doch die Resultate weit verwickelter und somit unsicherer werden, als durch ihre Ableitung von der magnetischen Kraft des Stroms. Diese aus der Ohm'schen Theorie im Voraus gezogenen Folgerungen haben durch einen Versuch Jacobi's, in welchem er die beiden besprochenen Instrumente, getrennt und nicht gleichzeitig anwendete, eine vollkommne Bestätigung erhalten. Jacobi wird durch diese Untersuchungen zu einigen Betrachtungen von praktischer Tendenz veranlasst, von welchen wir nur folgendes anführen können. In seiner vor längerer Zeit herausgegebenen Abhandlung über die Anwendung des Elektromagnetismus als bewegende Kraft, hatte er darzulegen gesucht, dass der hauptsächlichste Grund, wesshalb die

elektro-magnetische Maschine zu der im Voraus erwarteten Geschwindigkeit nicht gebracht werden konnte, auf einem, durch den in Bewegung gesetzten Elektro-Magneten inducirten, Strom in entgegengesetztem Sinne des ursprünglichen Stroms der Batterie, beruhe. Er wirft nun die Frage auf, welchen Einfluss dieser magnet-elektrische Strom auf die chemische Wirkung der Säule ausübt? Derselbe könnte nämlich die Kette durchdringen ohne irgend eine Zersetzung zu bewirken, oder er könnte Zersetzung in entgegengesetzter *Richtung* bewerkstelligen oder auch nur im Allgemeinen eine Verminderung der ursprünglichen Kraft des Stroms herbeiführen. Im ersten Falle müsste das in die Kette eingeschaltete Volta-Elektrometer ein gleiches Resultat liefern, sowohl wenn die Maschine in Bewegung ist, als auch wenn sie durch ein mechanisches Hinderniss in Ruhe erhalten wird; im andern müssten beide Elektroden Wasserstoffgas und Sauerstoffgas geben, und im dritten müssten die Anzeigen des chemischen, so wie des magnetischen Galvanometers, während der Bewegung eine proportionale Verminderung erleiden. Die Versuche geben nun stets das letzte Resultat. Jacobi zieht hieraus den für elektromagnetische Bewegungsmaschinen überhaupt wichtigen Schluss, dass der vorerwähnte inducirte magneto-elektrische Strom, in demselben Verhältnisse, in welchem er die Wirksamkeit der Maschine schwächt, auch die Zink-Consumtion in dem elektrischen Apparate vermindert. Er bewirkt folglich keinen *Verlust* an Kraft, weil die verringerte Thätigkeit stets begleitet ist von einem in demselben Verhältnisse verringerten Kostenaufwand.

Der sogenannte Übergangs-widerstand.

Im vorigen Jahresberichte S. 106 erwähnten wir eines Versuches von Lenz über die Bestimmung des Leitungswiderstandes bei einer concentrirten Auflösung von Kupfervitriol, mit besonderer Berücksichtigung des sogenannten *Übergangs-Widerstandes* oder desjenigen Widerstandes, den die Elektricität an der Übergangsfläche zwischen der Flüssigkeit und dem metallischen Leiter erfährt und der mit dem eigenthümlichen Leitungswiderstande der Flüssigkeiten und Metalle in keinem Zusammenhange steht. Vor diesem Versuche hatte Lenz *) andere unternommen, um die Existenz eines Widerstandes dieser Art, die von verschiedenen Verfassern in Frage gestellt worden war, ausser allen Zweifel zu setzen; aber diese letzterwähnten Versuche sind erst im Laufe des verflossenen Jahres bekannt gemacht worden. Zwei Platinplatten oder auch zwei Kupferplatten je von 1 Quadratzoll Fläche wurden in einem Gefässe in der Art angebracht, dass der Abstand zwischen denselben beliebig verändert werden konnte. Diese Platten wurden durch Leitungsdrähte mit einem magneto - elektrischen Apparate in Verbindung gesetzt und die Kette geschlossen, indem man eine Flüssigkeit in das Gefäss brachte. Wurden beide Platten bis zur unmittelbaren Berührung einander genähert, so gab das in der Kette eingeschlossene Galvanometer einen stets gleich starken Strom zu erkennen, mochte man nun die Platin - oder Kupferplatten genommen haben; der Unterschied zwischen der eigenthümlichen Leitfähigkeit beider Metalle war also zu unbedeutend,

*) Pogg. Annal. XLVII, p. 584.

um einen bemerkbaren Einfluss auf den Versuch äussern zu können. Nachdem man sich hiervon überzeugt hatte, wurden die Platten auf eine bestimmte Entfernung, z. B. von einer Linie, von einander gebracht, und dass Gefäss mit verdünnter Salzsäure angefüllt. Das Galvanometer gab bei Anwendung von Platinplatten eine Ablenkung von 9°, dagegen bei Anwendung von Kupferplatten 47°. Diese so bedeutende Verschiedenheit des Ausschlags konnte natürlich nur einer Ungleichheit im Übergangs-Widerstand zugeschrieben werden, weil alle übrigen Umstände in beiden Abtheilungen des Versuchs vollkommen gleich waren. Hiernach scheint es nun, dass die Elektricität an der Übergangsfläche zwischen verdünnter Salzsäure und Platin einen bedeutend grösseren Widerstand erleidet, als zwischen derselben Flüssigkeit und Kupfer; nach einer ungefähren Bestimmung hält Lenz den ersteren für 20 mal grösser als den letzteren. Wie nun Lenz weiter verfuhr um den betreffenden Widerstand quantitativ auszumitteln, wurde bereits im früheren Jahresberichte erörtert. Wir beschränken uns daher hier auf die Mittheilung einiger Resultate, welche jedoch Lenz selbst nur als Annäherungen betrachtet. Durch verschiedene Versuche mit verschiedenartigen Flüssigkeiten ausgeführt, kam Lenz zu dem Schlusse, dass der Übergangswiderstand im Allgemeinen um so grösser ist, je geringer die chemische Verwandtschaft zwischen Flüssigkeit und Metall. So z. B. fand er denselben zwischen

Kupfer u. Wasser mit 2 Proc. Salzsäure = 90093,2
dessgleichen mit 4 — — = 51848,9
— — 6 — — = 26627,2

wenn der Leitungs-Widerstand von einem Kupferdraht von 1 Zoll Länge und 5/4 Linien Durchmesser als Einheit angenommen wurde. Er findet hierin eine, von jeder besondern theoretischen Ansicht unabhängige Ursache, warum die Erscheinungen, welche die Säule darbietet, von der chemischen Action im Innern derselben abhängig sind.

Veränderungen in den elektromotorischen Eigenschaften des Zinks.

Munk af Rosenschöld*) hat seine im vorigen Jahresberichte S. 123 erwähnten Untersuchungen über die Ursachen der allmälig eintretenden Abnahme in der elektrischen Thätigkeit der Säule, fortgesetzt. Er glaubt hierdurch zu einer Bestätigung der Vermuthung geführt worden zu sein, dass die betreffende Abnahme zum grossen Theile von einer wirklichen Veränderung des elektromotorischen Zustandes der Metallfläche herrühre. Diese Veränderung ist im Allgemeinen vorzugsweise an dem negativen Metalle in der einfachen Kette wahrgenommen worden. Munk af Rosenschöld zeigt jetzt gleichwohl, das dasselbe auf der Beschaffenheit der angewendeten Flüssigkeit beruht und dass in vielen Fällen das positive Metall allein oder wenigstens doch bei weitem zum grössten Theil diese Veränderung erleidet. Unter den Flüssigkeiten, die eine solche Wirkung ausüben, nennt er concentrirte Schwefelsäure, Schwefelleber-Lösung und einfach kohlensaures Kali oder Natron; das Bicarbonat wirkt wie die Neutralsalze im Allgemeinen. Als ein einfaches Zink-Kupferpaar in eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Kali eingesetzt und die Kette sogleich geschlossen wurde, entstand am Galvanome-

*) Pogg. Annal. XLVII, p. 418.

ter eine starke Ablenkung, die sich jedoch so schnell verminderte, dass die Nadel nach wenig Minuten dem Nullpunct nahe stand. Nach einer längere Zeit anhaltenden Einwirkung ergaben sich zuweilen so bedeutende Veränderungen, dass der Strom eine der ursprünglichen entgegengesetzten Richtung annahm, so dass z. B. die Ablenkung der Nadel jetzt westlich war, wenn sie sich beim Beginn des Versuchs östlich gerichtet hatte. Wenn man bald nach Schliessung der Kette die Flüssigkeit herumrührt, so vermehrt sich die Stärke des Stroms bedeutend; wenn dagegen die Kette bereits längere Zeit in Wirksamkeit gewesen war, so scheint die Bewegung der Flüssigkeit zur Wiederherstellung des verschwundenen Stroms nichts beizutragen. Munk af Rosenschöld folgert hieraus, dass die eingetretene Veränderung an der Oberfläche des Metalls und nicht in der Flüssigkeit stattgefunden habe. Dass fast ausschliesslich nur das Zink diese Veränderung erlitt, wurde durch folgenden Versuch bewiesen. Der Kupferstreifen wurde entfernt und ein frisch gereinigter Zinkstreifen an dessen Stelle gebracht; alsbald entstand ein starker Strom und der frische Streifen verhielt sich gegen den gebrauchten positiv. Als man den letzteren herausnahm, abtrocknete, mit reinem Wasser abspülte und wieder einsetzte, entstand dieselbe Wirkung wie unmittelbar zuvor. In einem andern Versuche wurde der Kupferstreifen mit einem andern, reingescheuerten vertauscht; die hierdurch eintretende Veränderung war jedoch ganz unbedeutend. Als man ferner den Zinkstreifen durch einen Kupferstreifen ersetzte und diesen mit dem vorher in der Kette befindlichen Ku-

pferstreifen verband, entstand ein Strom von äusserst geringer Stärke; man muss also glauben, dass die elektromotorischen Eigenschaften des Kupfers wenig verändert worden sind. Der erwähnte veränderte Zustand des Zinks kann sich sehr lange ungeschwächt erhalten, sogar bis zu mehreren Tagen und nach vollständiger Abtrocknung. Wenn aber die Oberfläche mit Smirgelpapier abgerieben wird, verschwindet er völlig.

Elektro-chemische Eigenthümlichkeit des salpetersauren Silbers.

Fechner *) hat eine Untersuchung angestellt zur näheren Erforschung der elektro-chemischen Merkwürdigkeiten einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Er glaubt dieselben hauptsächlich denjenigen Veränderungen zuschreiben zu müssen, welche die Flüssigkeit in dem elektromotorischen Verhalten der Metalle, womit sie in Berührung gesetzt wird, herbeiführt. Jedoch sieht er die Möglichkeit ein, dass verschiedene von den eigenthümlichen Erscheinungen, welche seine Versuche darstellen, eine viel zusammengesetztere Ursache haben können, und beschränkt sich desshalb jetzt vorzugsweise auf die Beschreibung derselben, indem er sich vorzubehalten scheint, durch zukünftig anzustellende Versuche eine vollständigere Erörterung derselben zu liefern. Der erste Gegenstand, der in dieser Arbeit behandelt worden, betrifft die Mannigfaltigkeit von Formen, unter welchen das Silber durch Zinn ausgefällt werden kann. Man giesse in ein Uhrglas etwas starke Silberlösung und lege ein Stückchen blankes Zinn hinein. Es schwärzt sich sogleich und umgiebt sich dann sofort mit einem grauen Bart,

*) Pogg. Annal. XLVII, p. 1.

von welchem allmälig weisse Theile nach allen Richtungen ausschiessen, so dass das Ganze das Ansehen einer kleinen weissen Sonne erhält. Dem Anschein nach war diese weisse Substanz Zinnoxyd; da sie sich indess am Lichte dunkler färbt, so müsste sie in diesem Falle wenigstens eine Silberverbindung beigemengt erhalten. Nach Verlauf einer Stunde hörte die Bildung dieser Substanz ganz und gar auf; die äusseren Theile von dem bereits gebildeten wurden durch den Einfluss des Lichtes dunkel und unscheinbar und *es blieb* dann nur noch ein weisser Ring um die graue bartförmige Schicht sichtbar. Die letztere bildete sich nun allmälig zu metallglänzenden Nadeln oder Blättchen aus, welche durch die ganze Flüssigkeit krystallisirten. In einigen auf dieselbe Art angestellten Versuchen entstanden jedoch keine dergleichen Metall-Nadeln oder Blättchen, sondern das Silber wurde in Gestalt einer schwarzen Masse niedergeschlagen. Wenn ein Zinnstreifen und ein Zinkstreifen mit dem früher erwähnten langen Multiplicator verbunden und auf einmal in eine Silberlösung eingetaucht wurden, so wurde die Nadel des Multiplicators augenblicklich nach der Seite geworfen, die eine Positivität des Zinks anzeigt, ging aber gleich darauf nach der entgegengesetzten Seite über. Nach wenigen Secunden lenkte sie wieder nach der ersten Seite ab, verweilte hier kürzere oder längere Zeit (zwischen 2 bis 10 Minuten), kehrte dann abermals auf die entgegengesetzte Seite um, und ging endlich 10 bis 12 Minuten später nochmals auf die erste Seite zurück, wo sie dann zur Ruhe kam. Bei grösserer Verdünnung der Silber-

lösung währten die Umwechslungen der entgegengesetzten Zustände längere Zeit als vorher, im Übrigen aber blieb sich das Phänomen gleich. Verschiedene in anderer Weise zusammengesetzte elektrische Paare zeigten in der Silberlösung eben solche sonderbare und abwechselnde Verhältnisse. So z. B. war ein Zinnstreifen, einem Bleistreifen gegenüber, unmittelbar nach dem Eintauchen *negativ*; 13 Minuten später war wieder das Blei negativ und kurz darauf noch einmal positiv. In einer concentrirten Silberlösung war Platin, sowohl gegen Silber wie Gold, *positiv*; in einer verdünnten Lösung aber gegen beide *negativ*.

Eisen verhält sich bekanntlich in einer concentrirten Silberlösung negativ gegen Kupfer und passiv. Werden Streifen von beiden Metallen in ungefähr 1 Zoll Abstand von einander in die Flüssigkeit gestellt, so findet man dass die Kraft des gebildeten Stroms zuerst abnimmt, darauf einige mal abwechselnd zunimmt und abnimmt, während dessen der Silberniederschlag allmälig vom Kupfer gegen das Eisen vorschreitet. Letzteres bleibt dabei blank und passiv. Sobald das Eisen von der Silberfällung erreicht und dadurch mit dem Kupfer in Verbindung gesetzt worden ist, fällt die Kraft des Stroms schnell und bedeutend. Der Silberniederschlag wächst nunmehr rings um das Eisen herum und einige Zeit nachher überzieht sich das letztere mit ausgefälltem Kupfer. In diesem Augenblicke kehrt die Nadel des Multiplicators um, und der jetzt in entgegengesetzter Richtung gehende Strom erreicht bald eine weit beträchtlichere Stärke, als derjenige welcher sich bei Schliessung der Kette gebildet hatte, trotz der

noch fortbestehenden Verbindung beider Streifen durch das ausgefällte Silber. Dieser Versuch wurde mehrmals mit gleichem Erfolge wiederholt. Fechner hält es für wahrscheinlich, dass die Umkehrung des Stroms in diesem Falle darauf beruhe, dass die Flüssigkeit, nach der fast vollständigen Ausfällung des Silbers, sich in eine Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd verwandelt hat, dessen Einfluss auf das Eisen von ganz anderer Art ist, als der des salpetersauren Silbers. In einer bis zum gewissen Grade verdünnten Silber-Lösung ist das Eisen gegen das Kupfer positiv. Werden aber die beiden Streifen zuerst in eine so starke Lösung gestellt, dass das Eisen negativ ist, und verdünnt man darauf allmälig die Flüssigkeit, so fährt das Eisen gleichwohl fort, sich negativ zu verhalten. Fechner findet nichts in diesem Versuche, was man nicht im Voraus hätte erwarten dürfen. Für sehr unerwartet betrachtet er dagegen das Resultat einer Umkehrung des vorigen Versuchs. Wenn man nämlich damit beginnt, die Streifen in reines Wasser oder in eine so schwache Auflösung zu stellen, dass sich das Eisen darin gegen Kupfer positiv verhält, so bleibt es positiv, selbst indem man allmälig den Silbergehalt der Lösung so weit vermehrt, dass ein anderer Streifen Eisen negativ darin werden müsste.

Einfluss elektrischer Entladungen auf die Leiter.

Henrici*) hat zur Ermittelung des Einflusses, welchen die Entladung einer elektrischen Flasche auf die Leiter, wodurch sie bewerkstelligt wird, ausübt, zahlreiche Versuche unternommen. Die Anordnung derselben war in der Hauptsache die

*) Pogg. Annal. XLVI, p. 585.

folgende: Eine ungefähr 12 Millimeter weite Glasröhre, in deren Boden ein Platindraht eingeschmolzen war, wurde mit irgend einer Flüssigkeit angefüllt, und in das obere Ende ein gefirnisster Kork eingepasst, durch welchen ein zweiter Platindraht in die Flüssigkeit hinabreichte. Die beiden Platindrähte wurden zuerst mit den Belegungen einer geladenen Leidner Flasche in Verbindung gesetzt und dann nach erfolgter Entladung augenblicklich mit den Zuleitungsdrähten eines empfindlichen Galvanometers verbunden; dieser gab dann stets einen mehr oder weniger starken elektrischen Strom zu erkennen, dessen Richtung derjenigen, in welcher die Entladung statt fand, entgegengesetzt war. Henrici hat diese Versuche sehr viel mal, und indem er verschiedene Flüssigkeiten in die Glasröhre einschloss, wiederholt. Die Resultate blieben sich in der *Qualität* immer gleich; aber in *quantitativer* Hinsicht zeigten sie so grosse Verschiedenheiten, dass der Einfluss von der besonderen Beschaffenheit der angewendeten Flüssigkeiten auf die beobachteten Erscheinungen dadurch ausser allen Zweifel gesetzt wurde. Die Flüssigkeiten, welche in dieser Art geprüft worden sind, waren concentrirte, neutrale Salzauflösungen in grosser Zahl, concentrirte und verdünnte Säuren, nebst Wasser und Alkohol; also nur neutrale und saure Flüssigkeiten. Irgend eine basische Flüssigkeit ist nicht untersucht worden. Als man die Versuche mit jeder Flüssigkeit mehrmals aber mit ungleich starken Ladungen der Flasche wiederholte, so ergab sich stets ein diesen Ladungen proportioneller Ausschlag des Galvanometers. Was nun die Ursache

der vorliegenden Phänomene betrifft, so hat sich Henrici zuerst überzeugt, dass sie von der ungleichen Erwärmung der Platindrähte unabhängig, also nicht thermoelektrisch war. Durch verschiedene Versuche hat er darauf bewiesen, dass die erregte Polarität an den Platindrähten, und nicht in der Flüssigkeit statt fand. Diese letztere bewirkt also unter dem Einfluss der elektrischen Entladung eine Veränderung in der elektromotorischen Beschaffenheit der Metalle, derjenigen analog die durch den elektrischen Strom entsteht.

Unwirksamkeit der Säuren auf amalgamirtes Zink.

Grove *) hat die Unwirksamkeit der Säuren auf amalgamirtes Zink zu erklären gesucht. Bekanntlich hatte de la Rive gezeigt, dass reines Zink von den Säuren weit langsamer, als das gewöhnliche des Handels, angegriffen wird, und daraus den Schluss gezogen, dass die in dem letzteren eingeschlossenen fremdartigen Metallpartikeln, eine zahllose Menge kleiner elektrischer Paare bilden müssten, deren negative Elemente Wasserstoffgas entwickeln, während die positiven, nämlich das Zink, sich oxydiren. Nach dieser Ansicht müsste das Quecksilber im amalgamirten Zink, geradezu entgegengesetzt dem, was man wirklich beobachtet, die Oxydirung des Zinks eher befördern als vermindern. Durch einen Zufall wurde Grove zu der von ihm gegebenen Erklärung geleitet. Als er einstmals mit der elektrischen Säule Schwefelsäure haltiges Wasser zersetzte, berührte er zufällig mit der negativen Platina-Elektrode einen Tropfen Quecksilber, der gerade auf dem Boden des Gefässes lag; er be-

*) Pogg. Annal. XLVIII, p. 310.

merkte dass sich der Platinstreifen sogleich amalgamirte. Als er hierauf mit dem so amalgamirten negativen Platinstreifen den positiven berührte, wurde auch dieser amalgamirt. Nach verschiedenen Versuchen fand er, dass Quecksilber, welches einige Zeit als negative Elektrode bei der Wasserzersetzung Dienste gethan hatte, dadurch die Eigenschaft erhielt, Platin und Eisen zu amalgamiren; so wie dass Platin, Eisen und Stahl, die als negative Elektroden gedient hatten, wenn man sie in reines Quecksilber eintauchte, sich augenblicklich amalgamirten. Auf diesen Versuch hin und mit Rücksicht auf die zuerst von Humphry Davy wahrgenommene Thatsache, dass Quecksilber, welches eine Spur von einem alkalischen Metalle enthält, in hohem Grade elektropositiv wird, gründet er die Folgerung, dass die betreffende Eigenschaft des amalgamirten Zinks auf einer eigenthümlichen Polarisation des Quecksilbers beruhe, welche sich von den gewöhnlichen Fällen der Polarisation dadurch unterscheide, dass das fortgeführte Element, statt auf das negative Metall niedergeschlagen zu werden, mit diesem in Verbindung trete, und dadurch dasselbe dermaassen positiv mache, dass der Strom vernichtet werde, während er in den übrigen Fällen nur an Intensität verliert.

Hydro-elektrische Combinationen.

Die mannigfaltigen Vortheile, die man bei der Verfertigung hydro-elektrischer Apparate gewonnen hat, durch die Anwendung von zwei durch eine poröse Scheidewand, gewöhnlich eine thierische Haut, von einander getrennten Flüssigkeiten, sind gegenwärtig allgemein anerkannt. Im vorigen Jahresberichte ist angeführt worden, dass Grove

als Scheidewand nicht glasirtes Porcellan anwendete, welches unter andern Vortheilen auch den darbietet, dass es die Benutzung von Flüssigkeiten aller Art, selbst der concentrirtesten Säuren, gestattet. Er hat nun folgenden Versuch *) mitgetheilt, bei welchem Scheidewände dieser Art gebraucht worden sind. Auf den Boden eines kleinen Glases wurde der Kopf einer Thonpfeife festgekittet; in diesen wurde reine Salpetersäure, in das Glas aber Chlorwasserstoffsäure zu gleicher Höhe eingegossen. Zwei Goldblättchen, in die letztere Säure eingesenkt, zeigten sich nach Verlauf von zwei Stunden unangegriffen und eben so glänzend wie im Anfange. Nun wurde ein Golddraht in die Salpetersäure getaucht und mittelst des Multiplicators mit einem der beiden Goldblättchen verbunden; dieses begann sogleich sich in der Säure aufzulösen und die Nadel des Multiplicators deutete auf einen sehr merklichen elektrischen Strom, dessen Richtung nach, sich das Goldblättchen gegen den in der Salpetersäure stehenden Draht als das positive Metall verhielt. Das andere Goldblättchen blieb unangegriffen. Grove hält diesen Versuch für einen Beweis, dass die Auflösung des Goldes in Königswasser einer elektrischen Ursache zugeschrieben werden müsse, oder einem durch die gegenseitige Reaktion beider Flüssigkeiten erregten elektrischen Strom, der eine Verbindung zwischen dem Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure und dem Sauerstoff der Salpetersäure herbeiführt, und Chlor frei macht, welches sich mit dem Metalle vereinigt. Ver-

*) Pogg. Annal. XLVIII, p. 300.

tauschte man den in die Salpetersäure eingetauchten Golddraht mit einem Platindraht, so wurde die elektrische Wirkung bedeutend gesteigert. Grove schloss hieraus, dass man durch Vertauschung des Goldblättchens mit einem amalgamirten Zinkstreifen, und übrigens unter Beibehaltung der vorher beschriebenen Anordnungen, eine hydroelektrische Combination erhalten werde, deren Wirksamkeit die bisher bekannten übertreffen müsse. Der Versuch rechtfertigte diese Folgerung. Ein einziges Paar, bestehend aus einer amalgamirten Zinkplatte von einem Zoll Länge und einem Viertelzoll Breite, nebst einem Platincylinder von drei Viertelzoll Höhe, bildeten auf diese Weise eine Kette, die Schwefelsäure haltiges Wasser sehr bemerkbar zersetzte. Eine kleine Säule aus 7 solcher Paare gab binnen 2 Minuten nahe einen Kubikzoll Gas.

Grove*) hat später nach diesem Princip elektrische Säulen von grösserem Umfange ausgeführt, deren Wirksamkeit alle andern von gleichen Dimensionen bei weitem übertrifft.

Daniell**) hat in einem Briefe an Faraday eine Fortsetzung seiner Untersuchungen über elektrische Combinationen mitgetheilt. Als Resultate dieser Untersuchungen findet man in dem veröffentlichten Auszuge zuerst eine Darstellung allgemeiner Principien, betreffend die Abhängigkeit der Kraft einer Säule von ihren Dimensionen u. s. w. Diese Principien können jedoch, nach dem was wir aus dem Ohm'schen Gesetze wissen, nicht

---

*) Phil. Mag. XV, p. 287.

**) A. a. O. p. 312.

allgemein sein. Hierauf wird gesagt, dass Daniell nach diesen Principien eine constant wirkende Säule, von 70 Paaren construirt hat, „welche, zwischen zwei, 3/4 Zoll von einander entfernten Kohlenspitzen eine Flamme von bedeutendem Umfange gab; sie bildete einen fortlaufenden Bogen und verbreitete Wärme- und Lichtstrahlen von grösster Intensität. Diese letzteren wirkten in der That höchst nachtheilig auf die Augen des Zuschauers, welche, obschon durch dickes, graues Glas geschützt, heftig entzündet wurden. Das ganze Angesicht des Verfassers wurde verbrannt *und* entzündet, gerade als ob er mehrere Stunden hindurch der direkten Einwirkung einer Sommer-Mittagssonne wäre ausgesetzt gewesen. Als die Strahlen von einem unvollkommen parabolischen Metallspiegel reflectirt und dann im Focus einer Glaslinse gesammelt wurden, brannten sie innerhalb weniger Augenblicke ein Loch in ein Papier, selbst auf mehrere Fuss Abstand von ihrer Quelle. Ein mit Chlorsilber überzogenes Papier wurde unter dem Einflusse dieses Lichtes schnell gebräunt; und als ein Stück Flor vor dasselbe gehalten wurde, trat das Muster des Flors in weissen Linien aufgezeichnet hervor. Das vom Dr. Hare zuerst beobachtete Übergehen von Kohlenpartikeln zwischen den Elektroden war sehr sichtbar und schien nur von dem positiven zu dem negativen Pole hin vor sich zu gehen. Die Flamme zwischen den Elektroden wurde von den Polen eines Magnetes angezogen oder abgestossen, je nach dem der eine oder andere sich über oder unter derselben befand; die Repulsion war mitunter stark genug, um die Flamme auszulöschen.

Wenn man den Magneten in die elektrische Kette einschaltete und aus einem seiner Pole die Flamme zog, so wurde diese letztere in Rotation um ihre Axe versetzt."

Schönbein äussert sich im Phil. Mag.*) dass seines Wissens bis jetzt noch Niemand die Möglichkeit nachgewiesen habe eine Säule von der Beschaffenheit zu bilden, dass die in derselben erzeugten Ströme, denen der gewöhnlichen elektrischen Kette direkt entgegengesetzt seien; d. h. Ströme, deren Richtung die umgekehrte von derjenigen ist, welche nach den gewöhnlichen elektrochemischen Ansichten stattfinden müsste. Schönbein scheint hiernach mit den verschiedenen Beispielen der Art, welche Fechner beobachtet hat, unbekannt zu sein. Er sucht für die Möglichkeit des Auftretens solcher Ströme durch folgenden Versuch einen Beleg zu geben. Um das eine Ende einer offenen Glasröhre wurde ein Stück von einer Blase festgebunden, dann die Röhre mit einer Auflösung von Chlor oder Brom in Wasser angefüllt und im Gefäss mit reinem Wasser eingesenkt. Als nun die beiden Flüssigkeiten durch Platindrähte mit einem empfindlichen Galvanometer verbunden wurden, gab dasselbe einen constanten elektrischen Strom zu erkennen, in welchem die positive Elektricität von der Chlorlösung durch den Multiplicatordraht zu dem Wasser übertrat. Schönbein bemerkt hierzu, dass die Richtung dieses Stroms, wenn derselbe durch die chemische Einwirkung des Chlors auf Platin entstanden wäre, gerade die umgekehrte der wirk-

*) Phil. Mag. XV, p. 136.

lich beobachteten sein müsste, weil die chemische Vereinigung eines Metalls mit Chlor eine ähnliche Wirkung hervorbringen muss wie die Oxydation, und also das Chlor in den positiv-elektrischen Zustand versetzen muss. Im vorigen Jahresberichte S. 122, sind einige ganz interessante Versuche von Schönbein angeführt, betreffend den Einfluss verschiedener Gase auf die elektrische Beschaffenheit der Metalle. Aus diesen Versuchen geht unter andern hervor, dass Platin in einer Atmosphäre von Chlor negativ polarisirt wird. Man sollte also erwarten, dass Schönbein in diesem von ihm entdeckten Umstande die Erklärung des vorliegenden Phänomens suchen würde, indem doch beide die grösstmögliche Analogie zu haben scheinen. So verhält es sich aber gleichwohl nicht. Er sucht vielmehr zu zeigen, dass das Phänomen nicht in der Einwirkung des Chlors auf Platin, sondern in einem Einflusse der Chlorlösung auf das Wasser seinen Grund hat. Er nimmt nämlich an, dass der Strom durch das Streben des Chlors, sich mit dem Wasserstoff des Wassers zu vereinigen, hervorgerufen werde. Die bekannten elektronegativen Eigenschaften der Superoxyde in der hydro-elektrischen Kette, erklärt Schönbein auf ähnliche Art, aus der Begierde des Sauerstoff-Überschusses derselben sich mit dem Wasserstoff des Wassers zu verbinden, und also denjenigen Sauerstoff, womit der Wasserstoff vorher vereinigt war, auszutreiben. Diess ist eine durchaus neue Art von chemischer Verwandtschaft des Wasserstoffs.

Bestimmung der *Tension* eines Stroms.

Draper *) hat sich bemüht zu zeigen, dass

*) Phil. Mag. XV, p. 266, 339.

man mittelst eines sogenannten „secondary wire", d. h. eines in die Kette eingeschlossnen Metalldrahts stets bestimmen kann, das was von ihm die relative Tension des elektrischen Stroms genannt wird. Unter *Tension* eines Stroms versteht er „die elastische Stärke eines Stroms, oder die Kraft wodurch er widerstehende Mittel zu druchdringen vermag"; also dasselbe, was die meisten, mit der Ohm'schen Theorie unbekannten Verfasser durch Intensität des Stroms ausdrücken. Als Maass für diese Tension nimmt er das Verhältniss zwischen den *Quantitäten*, die *nach* und *vor* dem Einschlusse des secundären Leitungsdrahts in der Kette cirkuliren; dieselben werden durch die Anzeigen des Galvanometers gemessen. Dieses Verhältniss zeigt nach Drapers Meinung, wie gross der Theil des primitiven Stroms ist, welcher den Widerstand des eingeschalteten Leitungsdrahts zu überwältigen vermag, und also die Tension desselben. Nach der Ohm'schen Theorie erhält man aber hierdurch nichts anderes, als das Verhältniss zwischen dem Leitungswiderstand der elektrischen Kette, *ohne* und *mit* dem secundären Draht. Draper, der das Ohm'sche Gesetz aus zweien Abhandlungen von Lenz und Jacobi kennen lernte, worin die ersten Grundsätze desselben angeführt sind, sagt, dass diese Theorie die, nach seiner Meinung höchst wichtigen Begriffe *Quantität* und *Intensität* des elektrischen Stroms vermische; er betrachtet daher seine Arbeit als einen wichtigen Beitrag zu diesem Gesetze.

Vermögen der Elektricität, Wärme zu erregen.

Zwischen Vorsselman de Heer *) und

*) Pogg. Ann. XLVIII, p. 292.

Riess *) hat eine Discussion statt gefunden, betreffend gewisse Umstände bei des letzteren älteren Versuchen über die in seinem Schliessungsleiter durch elektrische Entladungen bewirkten Erwärmung. Da jedoch ein Bericht darüber eine Wiederholung des analytisch ausgedrückten Resultates seiner Versuche erheischen oder auch den Leser nöthigen würde, die Abhandlung darüber vor Augen zu legen, so müssen wir uns hier mit einer Hinweisung auf die Abhandlungen beschränken.

Ungleiche Erwärmung der Elektroden.

Es ist schon weiter oben, bei Anführung der Versuche von Walker, Garsiot, Sturgeon und Masson, von einer kräftigen elektrischen Batterie aus 160 Paaren die Rede gewesen. Als man die beiden Poldrähte dieser Säule **) ungefähr 1 Zoll von ihren Enden, kreuzweise über einander hielt und dann bis zu etwa 1/2 Zoll Abstand von einander entfernte, entstand zwischen denselben eine zusammenhängende Flamme. Der von dem positiven Pole ausgehende Draht wurde hierbei nach einer halben Minute rothglühend und kurz darauf weissglühend, so dass er sein eignes Gewicht nicht mehr zu tragen vermochte. Der negative Poldraht hingegen erwärmte sich in viel geringerem Grade und erschien niemals, selbst nicht im Dunklen, glühend. Wenn die Drähte verwechselt wurden, blieb die Erscheinung unverändert, woraus es scheint, dass die beobachtete Ungleichheit in ihrer Erwärmung von keiner individuellen Verschiedenheit zwischen

*) A. a. O. p. 320.

**) Institut 1839, p. 375. Pogg. Ann. XLVI, p. 330.

denselben herrührte. Poggendorff bemerkt, dass diese Ungleichheit im Grade der Erwärmung beider Poldrähte bereits früher mehrmals beobachtet worden ist, wenn sie auch vielleicht niemals bis zu dem Grade dargestellt wurde wie in dem erwähnten Versuche.

Graduirung des Galvanometers.

Peltier *) hat eine Abhandlung mitgetheilt, über die verschiedenen Methoden, Tabellen über das Verhältniss der Stärke des Stroms zu der dadurch bewirkten Ablenkung des Multiplicators zu bilden; dieselbe enthält ausserdem eine Untersuchung über die Ursachen der Perturbationen in der thermo-elektrischen Säule, und über die Mittel sich von denselben, bei dem Gebrauche des Instrumentes zur Bestimmung von Temperaturen, unabhängig zu machen. Der Raum gestattet nur eine blosse Hinweisung auf diese ausführliche Abhandlung. Jedoch können wir nicht umhin zu bemerken, dass dieselbe von Neuem unsere schon früher erwähnte Vermuthung bestätigt, dass die Ohm'sche Theorie in Frankreich noch vollkommen unbekannt ist oder wenigstens doch nicht gehörig gewürdigt wird.

Erscheinung bei Schliessung einer grossen elektrischen Batterie.

Lenz **) hat einen Versuch angeführt, der im grossen Maasstabe das von Ampère aufgestellte Gesetz bestätigt, dass zwei auf einander folgende Elemente eines und desselben galvanischen Stroms sich gegenseitig abstossen. Der Wollaston'sche Trogapparat, womit dieser Versuch ausgeführt wurde, bestand aus 12 grossen elektrischen Paaren, die Oberfläche jeder Zinkplatte, (von einer Seite

*) Annales de Ch. et de Ph. LXXI, p. 225.

**) Pogg. Ann. XLVII, p. 461.

gerechnet) zu 3 Quadratfuss Oberfläche. Sämmtliche Paare waren an einem gemeinschaftlichen Rahmen befestigt und mit einander durch Kupferdrähte von 3½ Zoll Länge und ungefähr 13½ Grammen Gewicht verbunden. Die niedergebogenen Enden der letzteren tauchten in kleine auf den Platten angebrachte und mit Quecksilber gefüllte Kupferschalen. Als man die beiden äusseren Paare mit einander verband, darauf sämmtliche mit einer verdünnten Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure gefüllte Tröge zugleich gegen den Rahmen hinauf bewegte und dadurch die ganze Kette schloss, so wurden alle Verbindungsdrähte aus den Quecksilbernäpfen herausgeworfen. Man kann diese Erscheinung offenbar aus keiner andern Ursache, als aus dem oben erwähnten Ampère'schen Gesetze erklären. Merkwürdig ist es aber gewiss, dass diese Abstossungskraft gross genug war, um Drähte von nahe ein Loth Gewicht, emporzuschleudern.

Über die Gesetze der Elektromagnete.

Lenz und Jacobi*) haben eine interessante Abhandlung über *die Gesetze der Elektromagnete* mitgetheilt. Sie haben darin folgende Fragen zu beantworten gesucht: 1) Wenn eine gewisse Zinkoberfläche, nebst entsprechender Kupferoberfläche gegeben ist, wie muss man die hieraus zu construirende Batterie anordnen, wie die Dicke des Drahts und die Anzahl der Windungen bestimmen, um in einer gegebenen Eisenstange den stärkst möglichen Magnetismus zu erregen? 2) Welchen Einfluss haben unter sonst gleichen Umständen die Dimensionen der Eisenstangen auf die Stärke

*) Pogg. Annal. XLVII, p. 225.

des erregten Magnetismus? In der bis jetzt herausgegebnen Abtheilung dieser Abhandlung ist nur die erstgenannte dieser Fragen beantwortet worden. Die mit Beziehung hierauf aufgestellten allgemeinen Gesetze sind:

1) Dass der durch eine galvanische Spirale im Eisen hervorgerufene Magnetismus proportional ist mit der Stärke des durch die erst genannte gehenden Stroms.

2) Dass dieser Magnetismus, bei gleichen Strömen, unabhängig ist von der Dicke oder Gestalt des Leiters, woraus die Spirale gebildet worden.

3) Dass bei gleichen Strömen die Weite der Windungen für die Magnetisirung von keinem Einflusse ist, mit der Beschränkung jedoch, dass für die dem Ende der Eisenstange näher liegenden Windungen, durch Vergrösserung ihres Durchmessers, die Kraft um etwas abnimmt.

4) Dass die Totalwirkung sämmtlicher eine Eisenstange umgebender Windungen, gleich ist der Summe der Wirkungen der einzelnen Windungen.

Die zuerst erörterte allgemeine Frage wurde hierauf mit Bezug auf die Gesetze und auf die Ohm'sche Theorie einer analytischen Behandlung unterworfen. Das Hauptresultat aus dieser Untersuchung kann in folgendem, für die Praxis höchst wichtigen Gesetze zusammengefasst werden: Bei einem gegebenen Eisencylinder kann man für eine bestimmte Zinkoberfläche dasselbe Maximum des Magnetismus auf unendlich verschiedene Weise erreichen, wenn man die Dicke des Drahtes in das gehörige Verhältniss zur Anordnung der Kette setzt; auf welche Weise aber auch das Maximum

erreicht wird, so ist dennoch der Zinkverbrauch in einer bestimmten Zeit genau derselbe.

In einer späteren Abhandlung *über die Tragkraft der Elektromagnete* haben Lenz und Jacobi gezeigt:*)

1) Dass die Tragkraft zwischen zweien Elektromagneten, oder zwischen einem Elektromagnet und einem Stück weichen Eisens sich verhält, wie das Quadrat der Stärke des magnetisirenden Stroms.

2) Dass die Tragkraft zwischen zweien, durch gleich starke Ströme magnetisirten Elektromagneten, ungefähr viermal so gross ist, als die zwischen dem einen dieser Elektromagnete und unmagnetischem Eisen.

3) Dass die Tragkraft zwischen einem Elektromagneten und einer auf gewöhnliche Art magnetisirten Stahlstange, wie aus zwei Wirkungen zusammengesetzt, angesehen werden kann, von welchen die eine einfach der Stärke des Stroms, die andere aber dem Quadrate derselben proportional ist. Die erstere beruht auf der Anziehung des Elektromagneten auf die magnetische Stahlstange in ihrem primitiven magnetischen Zustande, die andere dagegen von dem in der Stahlstange, durch die Einwirkung des Elektromagnets temporär inducirten Magnetismus.

Inductionsphänomen bei Entladung einer Batterie.

Riess**) hat seine in den früheren Jahresberichten erwähnten, interessanten Untersuchungen über die Wirkungen der Entladung einer elektrischen Batterie, mit einer Reihe von Versuchen bereichert, durch welche er nachzuweisen beab-

*) Pogg. Annal. XLVII, p. 401.

**) Pogg. Annal. XLVII, p. 55.

sichtigt, dass eine solche Entladung die Fähigkeit besitzt, elektrische Ströme in benachbarten Leitern zu induciren. Faraday hat bekanntlich bezweifelt, dass ein inducirter Strom der Art irgend eine merkliche Wirkung haben könne, indem nach seiner Ansicht, die Entladung einer elektrischen Batterie zwei gleich starke, und in entgegengesetzter Richtung gehende Ströme hervorbringen muss, deren Wirkungen also einander aufheben müssen. Riess glaubt aus seinen Versuchen eine entgegengesetzte Folgerung ziehen zu müssen. Wir wollen jetzt die wichtigsten Resultate dieser interessanten Versuche, so wie die allgemeinen Schlüsse, welche Riess aus denselben ableitete, kurz anführen, und schliesslich gegen diese letzteren einige Bemerkungen geltend zu machen suchen, die viel mehr zu einer Bestätigung, als zu einer Widerlegung von Faraday's Ansicht über das Phänomen zu führen scheinen. Ein 7½ Fuss langer Kupferdraht wurde um ein Glasrohr in 81 von einander getrennten Windungen gelegt. Auf diese so gebildete (Haupt-) Spirale wurde eine weitere Glasröhre geschoben, um die ein übersponnener Kupferdraht in 60 Windungen gewickelt war. Die beiden Enden dieser (Neben-) Spirale wurden mit einer dritten (Magnetisirungs-) Spirale verbunden, die ungefähr in 2 Fuss Entfernung von der Hauptspirale, horizontal von Ost nach West aufgestellt war. In allen drei Spiralen waren die Windungen nach einerlei Richtung gelegt. In die Magnetisirungs-Spirale wurde eine englische Nähnadel gelegt, die für jeden Versuch durch eine neue vertauscht wurde. Durch die Hauptspirale geschah die Entladung

einer elektrischen Batterie von 5 bis 25 Leidner Flaschen, welche bei den aufeinander folgenden Versuchen ungleiche Grade der Ladung erhielten. Der magnetische Zustand der Nähnadel wurde nach jeder Entladung geprüft, entweder durch Beobachtung ihrer Schwingungszeit, oder auch aus der Grösse der Ablenkung, welche eine Compassnadel erfuhr, wenn erstere in eine bestimmte Lage relativ zu der letzteren gebracht wurde.

Bei allen in der Art angestellten Versuchen, hatte die Nähnadel stets einen sehr merklichen magnetischen Zustand angenommen; woraus mit Bestimmtheit hervorgeht, dass in der Nebenspirale Elektricität erregt worden war. Aber der erzeugte Grad magnetischer Kraft stand durchaus in keiner direkten Beziehung zu der Stärke der elektrischen Ladung; und was noch auffallender ist, der bei gewissen Versuchen geweckte Magnetismus war seiner Richtung nach entgegengesetzt mit dem bei anderen Versuchen entstandenen. Riess fand zugleich, dass Alles was darauf hinwirkte, die Zeit, für die Entladung einer gewissen Menge von Elektricität oder für die Fortpflanzung des inducirten Stroms, zu verlängern oder abzukürzen, einen bestimmten Einfluss äusserte auf die Beschaffenheit des erregten magnetischen Zustandes. Um die Natur dieses Einflusses zu studiren, wurden theils Magnetisirungs-Spiralen von verschiedenen Metallen, nämlich von Kupfer und Platin, theils eine ungleiche Anzahl Ladungsflaschen in der Batterie, für dieselben Total-Ladungen angewendet, theils auch die Leitungsdrähte unterbrochen und dadurch die Elektricität genöthigt in Form von Funken überzuspringen. Am

deutlichsten trat jedoch dieser Einfluss hervor, wenn man die Zuleitung zu der Hauptspirale successive verlängerte. Die Resultate einer solchen Versuchsreihe findet man in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Die erste Kolumne giebt die Beschaffenheit des der Kette eingeschalteten Leiters an. Die Überschriften der andern Kolumnen bezeichnen die Ladungsgrade der aus 5 Flaschen bestehenden Batterie; sie geben ein relatives Maass für den erregten Magnetismus. Das Zeichen — bedeutet, dass die Richtung des Magnetismus die entgegengesetzte von derjenigen ist, welche Riess als die normale ansieht, nämlich als diejenige, welche durch einen Strom in der Magnetisirungs-Spirale entstehen würde, der in derselben Richtung wie in der Hauptabtheilung fortgeht. Bei den Versuchen, deren Resultate man in der mit * bezeichneten Kolumne findet, war die leitende Verbindung mit der Magnetisirungsspirale unterbrochen.

		10	20	30	20*
Kupferblech		0,3	1,5	2,5	8,3
Draht von Neusilber, 1/12 Linien im Durchmesser	$26\frac{7}{8}'''$	2	4,5	6,5	8
	$36\frac{5}{8}$.	2	5	6	9,5
	78 . .	2,5	5,7	7,7	12,6
	$140\frac{3}{4}$.	0	1,8	1,6	4,5
	212 . .	— 0,8	0	1,3	7,8
	324 . .	— 2,3	— 3	0	1,5
	460 . .	—10	—10	—9,5	— 7
	696 . .	— 4	— 2,3	—1,3	— 8

Wir sehen nun aus dieser Tabelle, dass die Magnetisirung der Nadel in der sogenannten *normalen* Richtung zunimmt mit der Vermehrung

des Leitungswiderstandes im Hauptleiter, so lange bis ein gewisses Maximum erreicht ist, dann wieder abnimmt und zu der entgegengesetzten Richtung übergeht, wo dieselbe wieder ein Maximum erreicht, u. s. w. Aus dem allen zieht Riess die nachstehenden Schlusssätze: 1) „Dass der Schliessungsdraht der elektrischen Batterie bei der Entladung in einem nahe stehenden Drahte einen Strom erregt, der mit der Entladung selbst gleichlaufend ist; und 2) dass die Magnetisirung einer Stahlnadel eine ganz bestimmte Zeit bedarf, um durch eine gewisse Elektricitätsmenge auf das Maximum gebracht zu werden. Wird die Zeit, in welcher die Elektricität auf die Nadel einwirkt, vermindert oder vermehrt, so wird in beiden Fällen eine geringere Magnetisirung erfolgen müssen; wie aber diese Änderung der Zeit der Entladung den Sinn der Magnetisirung zu ändern vermag, können wir nach unsern bisherigen Erfahrungen nicht angeben, ohne uns auf blosse Vermuthungen zu berufen." Gegen diese Schlusssätze lassen sich folgende gegründete Bemerkungen hervorheben. Die zahlreichen Analogien zwischen der gewöhnlichen Elektricität und den elektrischen Strömen müssen uns darauf hinweisen, bei beiden eine analoge Wirkungsweise zu suchen. Nun wissen wir dass ein die Hauptspirale durchlaufender Strom nicht *während seiner ganzen Dauer* irgend einen Strom in der Nebenspirale würde erregen können. Wohl aber inducirt derselbe, wie bekannt, im ersten Augenblicke seiner Entstehung einen Strom in der Nebenspirale, in einer der seinigen entgegengesetzten Richtung, und erregt dagegen im Augenblicke seines Aufhörens

in demselben Leiter einen zweiten Strom, welcher in gleicher Richtung mit dem ursprünglichen Strome fortgeht. So weit wir bis jetzt diese Erscheinung kennen, sind diese beiden in entgegengesetzten Richtungen inducirten Ströme von gleicher Stärke. Alles was sich a priori folgern lässt, steht also in vollkommner Übereinstimmung mit Faraday's schon früher erwähnten Annahme. Wir wollen jetzt untersuchen, in wie weit dieselbe durch die oben angeführten Resultate der Versuche von Riess widerlegt wird. Dass die magnetischen Wirkungen von zwei gleich starken, in der Richtung aber entgegengesetzten Strömen, einander nicht immer aufheben, ist vollständig nachgewiesen worden, durch Poggendorff's (Jahresbericht 19. p. 163) schöne Versuche über die Einwirkung der magneto-elektrischen Maschine auf das Galvanometer. Angenommen nun, dass die Entladung wirklich zwei inducirte Ströme in entgegengesetzter Richtung hervorbringt, die in kürzeren oder längeren Zwischenzeiten aufeinander folgen, so muss der erste derselben in der Nähnadel einen magnetischen Zustand erregen, wovon der grössere Theil nur vorübergehend ist, und wovon nur ein Theil von der Coercitivkraft der Nadel dauernd zurückgehalten wird. Der Übergang von dem temporären zu dem permanenten Zustand kann nicht augenblicklich statt finden, sondern erfordert eine gewisse Zeit. Der nachfolgende Strom muss also die Nadel in einem verschiedenen magnetischen Anfangszustande treffen, je nach dem die Zeit zwischen beiden Strömen länger oder kürzer war, und muss folglich ein Resultat herbeiführen, das von der Länge dieser

Zwischenzeit abhängig ist. Verbinden wir hiermit, dass derselbe Übergang von dem temporären zu dem permanenten magnetischen Zustand einen Strom induciren muss, der nicht ohne Einfluss auf den endlichen Zustand sein kann, so finden wir genügende Veranlassung für die beobachteten, scheinbar anomalen Resultate, ohne genöthigt zu sein zu der wenig wahrscheinlichen Annakme zu greifen, dass hier die Wirkungen ihrer Ursache nicht proportional gewesen seien. Diese Bemerkungen scheinen beim ersten Anblick durch einen Versuch Savary's widerlegt zu werden, den *Riess* mit gleichem Resultate in der Weise wiederholt hat, dass er die Entladung unmittelbar durch die Magnetisirungs-Spirale führte. Die innerhalb der letzteren befindliche Nähnadel erhielt nämlich auch in diesem Falle einen mit der Stärke der Nadel wechselnden Magnetismus, wie man aus der unten stehenden tabellarischen Zusammenstellung der Resultate dieser Versuche ersieht. Die über der Linie stehenden Zahlen bezeichnen wie vorher den Ladungsgrad der Batterie, die darunter befindlichen, dem erregten magnetischen Zustand.

5.	10.	15.	20.	25.	27.	29.	30.	32.	35.
9,5.	14,5.	15.	10,3.	6,5.	-2,5.	-7,5.	-8,5.	2,3.	11,5.

Bei reiflicherem Nachdenken findet man jedoch, dass auch diese Resultate, auf dieselbe Weise wie die vorhergenannten erklärt werden können. Man muss nämlich die Entladung unter drei verschiedenen Momenten betrachten: 1) bei ihrem Beginn; 2) während des Fortgangs und 3) beim Schlusse derselben. Während des ersten und dritten Moments entsteht unmittelbar keine magnetisirende

Wirkung; aber in beiden Fällen ein inducirter Strom in der Masse der Nadel selbst, welcher wieder magnetisirend einwirken muss. Während des zweiten und dritten Momentes finden Einwirkungen statt, deren Richtung die entgegengesetzte von derjenigen im ersten Momente ist; und von diesem Gegensatze können die beobachteten Endresultate abgeleitet werden. — Riess hat ferner die Fähigkeit der auf die oben beschriebene Art inducirten Elektricität, Wärme zu erregen untersucht, indem er in die Schliessungskette die Enden einer kleinen Platin-Spirale einführte, welche luftdicht in die Kugel eines Luftthermometers eingekittet war. Vorher hatte er gezeigt, dass die durch die elektrische Entladung unmittelbar hervorgebrachte Erwärmung, stets mit Hülfe der Formel $\theta = a \frac{q^2}{s}$ berechnet werden kann, wo θ die Höhe der Erwärmung bedeutet, q die Elektricitätsmenge, womit die Batterie geladen wurde, s die Anzahl der Flaschen, aus welchen die letztere gebildet ist, und endlich a eine Constante, abhängig von den angenommenen Einheiten, so wie den übrigen Details des Versuchs, und deren Grösse aus den Versuchen abgeleitet werden kann. Die jetzt in Rede stehenden Versuche haben nun gelehrt, dass dieselbe Formel (begreiflich mit veränderten Werthe für a) auch die Erwärmung des Nebenleiters darstellt. Es scheint hiernach, dass die *inducirte* Elektricität der *inducirenden* proportional ist. Wenn man mit Faraday annimmt dass die inducirte Elektricität aus zwei gleich starken, der Richtung nach entgegengesetzten Strömen besteht, so muss, da die wärmende Kraf

derselben von ihrer Richtung unabhängig ist, ihr Total-Effect der Summe von beiden gleich und folglich einer jeden von ihnen proportional sein. Unsere vorher erörterten Bemerkungen werden also durch diese Versuche nicht widerlegt. Sie gewinnen aber eine fernere Stütze durch eine dritte Versuchsreihe, wodurch Riess nachgewiesen, dass die in dem Nebenleiter inducirte Elektricität, in einer Auflösung von Jodkalium nicht die geringste Spur einer chemischen Zersetzung bewirkt. Nun lässt sich wohl kaum eine Möglichkeit denken, dass ein elektrischer Strom, der so bedeutende thermische und magnetische Wirkungen, wie die oben angeführten zu erzeugen vermag, alle Fähigkeit verloren haben sollte, auf ein so empfindliches Reagens, wie das bei den Versuchen benutzte, chemisch einzuwirken. Dagegen ist es leicht begreiflich, dass eine Reaction, die durch die Kraft des Stroms eintreten würde, vollständig ausbleiben muss, wenn augenblicklich nachher ein zweiter, gleichstarker Strom in entgegengesetztem Sinne entsteht.

Einfluss von Eisendraht-Bündeln auf das Inductionsphänomen.

In England hat man zuerst beobachtet, dass die physiologischen Wirkungen, die man mittelst einer Säule oder auch eines einfachen elektrischen Paars, durch Induction auf eine Spirale von Metalldraht, welche einen Eisenkern umschliesst, erhalten kann, ausnehmend verstärkt werden, wenn man an der Stelle von massivem Eisen einen Bündel Eisendraht anwendet. Die Inductionsapparate werden nunmehr fast allgemein mit solchen Eisendrahtbündeln statt massiver Eisenstangen versehen, und man wird unwillkührlich überrascht, wenn man die hierdurch entstehende Wirkung

zum erstenmal erfährt. Ein solcher von Clarke ausgeführter Apparat besteht aus einem hohlen Cylinder von Holz, von ungefähr 6 Zoll Länge und $1^1/_4$ Zoll innerem Durchmesser, der von zweien, von einander isolirten Spiralen, und zwar die eine über der andern, umgeben ist. Die innere Spirale ist aus einem 90 Fuss langen, $^1/_{20}$ Zoll dicken Kupferdraht gebildet, der als Leiter für den ursprünglichen Strom dient. Die äussere besteht aus einem Kupferdraht von 1500 Fuss Länge und $^1/_{90}$ Zoll Dicke. In dieser entwickelt sich der Inductionsstrom. In den Cylinder ist ein Bündel dicht zusammenliegender, aber von einander isolirter Eisendrähte eingesetzt, und die innere Spirale steht mit einem Apparate in Verbindung, wodurch der Strom periodisch unterbrochen und wieder geschlossen werden kann. Wenn man nun die innere Spirale mit einem einfachen hydro-elektrischen Paare in leitende Verbindung setzt, mit den beiden Händen die End-Drähte der Inductionsspirale ergreift, darauf den Contact-Unterbrechungs-Apparat in Bewegung setzt, so erhält man eine Folge von elektrischen Schlägen, die man nur während weniger Augenblicke zu ertragen vermag.

Magnus *) hat eine Reihe von Versuchen unternommen, um die wahre Ursache des grossen Vorzugs, welchen Eisendraht-Bündel im Vergleiche zu massiven Eisenstangen, in dieser Hinsicht besitzen, mit Bestimmtheit ausfindig zu machen. Er gründet hierauf folgende Erklärung der Erscheinung. Faraday hat gezeigt, dass der

*) Pogg. Ann. XLVIII. p. 95.

elektrische Strom im Augenblicke seines Verschwindens in jedem neben ihm befindlichen geschlossenen Leiter einen Strom von gleicher Richtung erregt. Umgibt der primitive Strom eine Eisenmasse, so verschwindet beim Oeffnen der Kette der durch den Einfluss des Stroms im Eisen geweckte Magnetismus, wodurch wieder ein neuer Strom in derselben Richtung wie der frühere inducirt wird. Diese beiden Ursachen vereinigen sich somit um einen Strom im Nebenleiter zu induciren, aber sie vereinigen sich auch um einen solchen Strom in der Masse der Eisenstange zu erzeugen; und dieser letztere muss seinerseits wieder einen Strom in dem Nebenleiter hervorrufen, dessen Richtung seiner eignen, und also auch der ursprünglich darin inducirten entgegengesetzt ist. Die End-Wirkung ist folglich diejenige des *Unterschieds* zwischen zweien einander entgegengesetzten Strömen. Alles was dazu beitragen kann, die Bildung eines Stroms innerhalb der Eisenmasse zu verhindern, muss daher den inducirten Strom im Neben-Leiter vergrössern, und diess lässt sich durch nichts vollständiger erreichen, als durch Vertheilung der ganzen Masse in von einander isolirte Drähte.

Eigenschaften der magneto-elektrischen Ströme.

In dem 18ten Bande der Jahresberichte p. 66 wurde eine Untersuchung von De la Rive über die Eigenschaften der magneto-elektrischen Ströme angeführt. Die Resultate dieser Untersuchung hatten De la Rive zu dem Schlusse gebracht, dass Ströme von dieser Art, sich, was ihre Wirkungen betrifft, beinahe in jeder Hinsicht von andern unterscheiden. Die Anhänger der Ohm'schen Theorie anerkennen, wie man weiss, keine

individuelle Ungleichheit bei Strömen aus verschiedenen Quellen, wohingegen Andere für jeden Strom, selbst bei der geringsten Veränderung in seiner Entstehungsart, auch verschiedene specifische Eigenschaften entdecken. Eine Untersuchung, geeignet, De la Rive's obige Angabe entweder zu bestätigen oder zu widerlegen, musste daher von grosser Wichtigkeit sein; eine derartige Arbeit ist nun von Lenz *) unternommen und mitgetheilt worden.

De la Rive wendet zu seinen Versuchen eine magneto-elektrische Rotationsmaschine ohne Commutator oder Strom-Umkehrer an, wo der Strom also nach jeder halben Umdrehung des Ankers seine Richtung ändert. Da er die Stärke solcher sich beständig umkehrenden Ströme nicht durch den Multiplicator messen konnte, so bestimmte er sie vermittelst der Erwärmung, die sich an der Spirale eines Breguet'schen Thermometers kund gab, wenn die Ströme durch dieselbe geleitet wurden. Bei dieser Methode der Untersuchung findet nun Lenz zuvörderst zweierlei zu bemerken:

1) Es ist sehr möglich, dass wenn sich eine Reihe von Strömen schnell hinter einander und in beständig wechselnder Richtung folgen, besonders beim Durchgang derselben durch eine Flüssigkeit, die Erscheinungen von ganz anderer Art sind, als für jeden einzelnen Elementarstrom an sich, so dass also das Abweichende solcher Ströme von den gewöhnlichen Volta'schen Strömen nicht in der Natur der magneto-elektrischen Ströme an

*) Pogg. Ann. XLVIII. p. 385.

sich, sondern in ihrem beständigen Wechsel zu suchen sei.

2) Das Breguet'sche Thermometer kann, ohne vorhergegangene sorgfältige Prüfung, die De la Rive nicht angestellt hat, durchaus nicht als Maass der durchgegangenen Ströme gelten, ja nicht einmal in der Art, dass eine Reihe stärkerer Ströme nothwendig auch einen stärkeren Ausschlag der Nadel zur Folge haben müsse. Die Spirale dieses Thermometers besteht bekanntlich aus drei sehr dünnen Spiralen, die der Länge nach an einander liegen, einer äusseren silbernen, einer mittleren goldenen und einer inneren aus Platin. Nun wissen wir aber, dass wenn ein galvanischer Strom diese Spirale der Länge nach durchlaufen soll, er sich in drei Theile theilen wird, proportional den Leitungsfähigkeiten der drei Metalle; es wird also der grösste Theil desselben durchs Silber, ein etwas geringerer durchs Gold und der geringste durchs Platin gehen. Jeder dieser Ströme erwärmt nun das Metall, durch welches er geht, aber nicht gleichmässig, sondern das Platin relativ stärker als das Silber; nur wenn die Erwärmungsfähigkeit durch einen und denselben Strom genau umgekehrt proportional der Leitungsfähigkeit wäre, würde die Erwärmung aller drei Spirale gleich stark sein und der Zeiger des Instrumentes würde diese Temperatur richtig angeben. Ist dieses aber nicht der Fall, so müssen die Spiralen ungleich erwärmt werden und die Bewegung des Thermometers wird eine ganz unregelmässige sein. Man kann sich sogar als möglich denken, dass das Platin in so bedeutendem Grade stärker als das Silber erwärmt wird, dass jenes sich mehr

verlängert als dieses, und dass folglich das Thermometer auf Abkühlung statt auf Erwärmung hinweisen müsste.

Um diese Fehler zu vermeiden, wählte Lenz bei jedem Versuch nur einen einzigen momentanen Strom, erzeugt durch einmaliges Abreissen eines mit einer elektromotorischen Spirale umwickelten Ankers von einem Magnet; wodurch denn auch der Strom mit dem Multiplicator gemessen werden konnte. Lenz unterwarf hierauf jedes Kapitel von De la Rive's Abhandlung einer besonderen Prüfung, deren Resultate kurz angeführt werden sollen.

II. *Durchgang der magneto-elektrischen Ströme durch metallische Leiter.*

De la Rive hat bemerkt, dass magneto-elektrische Ströme durch Verlängerung der leitenden Drähte eine grössere Schwächung erleiden, als die gewöhnlichen Hydro-Ströme. Diese Beobachtung enthält nichts, was sich nicht nach dem Ohm'schen Gesetze vorhersehen liess. Aber er gibt ausserdem an, dass magneto-elektrische Ströme von heterogenen Leitern *besser geleitet* werden, als von homogenen; eine Angabe, welche, wenn sie bestätigt würde, allerdings ein eigenthümliches Verhalten dieser Ströme bezeichnen würde. Dieselbe wird jedoch durch einen Versuch von Lenz widerlegt. Ein 30 Fuss langer Eisendraht und ein eben so langer Kupferdraht wurden in mehrere Stücke zerschnitten und dann zu einer einzigen zusammenhängenden Leitung verbunden; zuerst so, dass alle Kupferstücke und eben so alle Eisenstücke an einander hingen, dann so, dass Kupfer und Eisen mit einander wechselten.

Der Leitungswiderstand in beiden Fällen gemessen, wurde genau gleich gross gefunden.

III. *Durchgang magneto-elektrischer Ströme durch flüssige Leiter.*

In Bezug hierauf gelangt De la Rive zu folgenden Hauptresultaten: 1) Auf magneto-elektrische Ströme hat die Länge der Flüssigkeitsschicht einen bei weitem grösseren Einfluss, als auf hydro-elektrische Ströme, und 2) Zwischenplatten, vermittelst deren man den flüssigen Leiter unterbricht, wirken fast gar nicht auf magneto-elektrische Ströme, während sie bekanntlich die Hydro-Ströme bedeutend schwächen. Die erste dieser Bemerkungen lässt sich nach der Ohm'schen Theorie voraussehen. Die andere ist bereits im vorhergehenden Jahresbericht p. 106, durch einen Versuch von Lenz, betreffend die Bestimmung des Leitungswiderstandes zwischen Metallen und Flüssigkeiten, wenigstens für den Fall widerlegt, wo die angewendete Flüssigkeit eine Lösung von Kupfervitriol, und die Metallplatte Kupfer ist; denn dieser Versuch, gleich wie fast alle von Lenz gemachten quantitativen Bestimmungen, sind mit Strömen magneto-elektrischen Ursprungs ausgeführt worden. Um jedoch zu zeigen, dass die Verschiedenheit zwischen dem Resultate dieses Versuchs und dem von De la Rive erhaltenen, von keiner eigenthümlichen Beschaffenheit der Flüssigkeit oder des Metalls, welche er anwendete, herrührte, wiederholte Lenz seinen früheren Versuch mit denselben Stoffen wie De la Rive, nämlich mit verdünnter Säure und Platin. Das Resultat war, dass für eine gewisse Schicht Flüssigkeit, durch Unterbrechung derselben mit-

telst einer Platinplatte, der Leitungswiderstand ungefähr um das 10fache vermehrt wurde.

IV. *Einfluss der Grösse und Gestalt der metallischen Leiter, welche Ströme in eine Flüssigkeit führen.*

De la Rive hat als Eigenthümlichkeit der magneto-elektrischen Ströme angeführt, dass die durch dieselben bewirkte Zersetzung einer Flüssigkeit abnimmt, wenn man die Grösse der Electroden vermehrt; seitdem hat er jedoch selbst die Bemerkung gemacht, dass die Erscheinung unter gewissen Umständen auch bei hydro-elektrischen Strömen stattfindet. Ferner behauptet er, oder wenigstens scheint es, zufolge seiner Aeusserungen über den oben erwähnten Gegenstand, seine Ansicht zu sein, dass ein durch eine Flüssigkeit gehender magneto-elektrischer Strom, bei Vergrösserung der Electroden über eine gewisse Gränze hinaus, nicht weiter vergrössert werden kann. Diese mit der Ohm'schen Theorie in direktem Widerspruch stehende Behauptung ist von Lenz durch vollständige und auf mehrfache Weise abgeänderte Versuche widerlegt worden.

V. *Besondere Erscheinungen an der Oberfläche von Metallen, die zur Einschaltung von Flüssigkeiten in die magneto-elektrische Kette gedient haben.*

In diesem Kapitel beschreibt De la Rive die sehr bemerkenswerthe Erscheinung, dass sich die Platin-Electroden in verdünnter Säure durch eine Reihe hindurchgeleiteter magneto-elektrischer Ströme mit einem schwarzen Pulver von fein vertheitem Platin bedecken. Später hat er aber

selbst *) gezeigt, dass diese Erscheinung auch mit hydro-elektrischen Strömen erhalten werden kann, wenn die Richtung derselben durch eine mechanische Vorrichtung rasch umgekehrt wird. Sie ist also nicht eine Eigenthümlichkeit der magneto-elektrischen Ströme, sondern nur eine Folge der besonderen Art wie diese entwickelt wurden, und gehört demnach nicht zu dem Stoffe, welcher den Gegenstand von Lenz's Untersuchungen bildet.

VI. *Von den Erscheinungen bei gleichzeitigem Durchgange magneto-elektrischer Ströme durch flüssige und metallische Leiter.*

Dieses Kapitel von De la Rive's Abhandlung enthält Angaben, die vorzugsweise die grösste Aufmerksamkeit verdienen und welche daher auch von Lenz mit grosser Sorgfalt untersucht worden sind.

De la Rive sucht darin zu beweisen, dass zwischen zwei parallel fortlaufenden magneto-elektrischen Strömen ein wirkliches Interferenz-Phänomen statt finden kann, und dass erstere folglich wellenförmig fortgepflanzt werden, mit kürzeren oder längeren Undulationen, je nach der Beschaffenheit der leitenden Materie; ferner dass die Wellen-Längen der Leitfähigkeit des Leiters proportional zu sein scheinen. Für einen Silberdraht gaben die Versuche eine Wellen-Länge von beiläufig 11,5 Meter, was die Länge der Schallwelle für den tiefsten hörbaren Ton nicht unbedeutend übersteigt. Lenz überlässt andern die Beantwortung der Frage, welche Umstände

*) Jahresbericht 19. p. 141.

bei De la Rive's Versuchen das periodische Phänomen, worauf sich seine Folgerungen stützen, veranlasst haben können. Aber dass dasselbe seinen Ursprung nicht von irgend einer besonderen Eigenschaft der magneto-elektrischen Ströme ableitet, davon hat er sich durch Versuche aufs vollständigste überzeugt. Es ergiebt sich aus denselben, dass die folgenden, aus dem Ohm'schen Gesetze fliessende Sätze auch für Ströme dieser Art ihre volle Geltung haben, nämlich:

Ein Strom vertheilt sich zwischen zwei Leitern, wie übrigens deren Beschaffenheit sein mag, im umgekehrten Verhätnisse zu ihrem Leitungswiderstand; das gemeinschaftliche Leitungsvermögen beider Leiter ist gleich der Summe ihrer einzelnen Leitungsfähigkeiten; und in Folge hiervon findet beim Zusammentreffen zweier Ströme keine Interferenz statt.

Aus der ganzen erwähnten Untersuchung zieht Lenz endlich nachstehende, den Ansichten De la Rive's widerstreitende Schlussfolgerung:

Dass ein magneto-elektrischer Strom, hinsichtlich seines Vermögens die Leiter zu durchdringen, ganz und gar dieselben Eigenschaften besitzt, wie galvanische Ströme jeglichen Ursprungs, die Leiter mögen nun fest oder flüssig, einfach oder zusammengesetzt sein.

Wir haben über den Hauptinhalt der Untersuchungen von Lenz deshalb ziemlich ausführlich berichtet, weil wir den darin behandelten Gegenstand *gegenwärtig* als einen der wichtigsten betrachten in der Entwicklung der Lehre über die elektrischen Erscheinungen. Die Zeit liegt vielleicht noch fern, wo man mit voller Gewissheit

entscheiden kann, welche von den beiden rivalisirenden Ansichten die richtige ist; vielleicht müssen beide einer dritten, jetzt noch ganz unbekannten weichen. Um mit einiger Hoffnung auf den Erfolg sich Kenntnisse über die wirklich richtige erwerben zu können, darf man nur Schritt vor Schritt vorwärts gehen; das will sagen, jede nachfolgende Arbeit muss sich auf dasjenige stützen, was in den vorhergehenden bewiesen worden; aber dazu ist es freilich auch nöthig die früheren Arbeiten zu kennen. Dass man nicht immer so verfährt, ist schon mit Bezug auf die 14 Jahr alte Ohm'sche Theorie bemerkt worden, die doch gar nicht ausschliesslich auf eine gewisse Ansicht über den Ursprung der elektrischen Erscheinungen gegründet ist. Ein abermaliges Beispiel hiervon wird uns geliefert durch die in der vorliegenden Untersuchung behandelte und nunmehr hoffentlich abgeschlossene Frage über die Existenz von individuellen Verschiedenheiten zwischen elektrischen Strömen aus verschiedenen Quellen.

Elektrische Telegraphie.

Steinheil*) hat an dem elektrischen Telegraphen, zu welchem bereits vor mehreren Jahren Gauss die erste Idee gegeben hatte, verschiedene sinnreiche Vereinfachungen und Verbesserungen angebracht. Ursprünglich war derselbe, wie bekannt, im Wesentlichen auf folgende Art eingerichtet: Ein am einen Ende der Telegraphen-Linie aufgestellter und mit einem Multiplicator versehener Gaussischer Declinations-Apparat, stand durch zwei parallel laufende, isolirte Kupferdrähte in Verbindung mit einem am andern

*) Annales de Ch. et de Ph. LXXI, p. 347.

Ende befindlichen magneto-elektrischen Inductions-Apparat. Wurde nun mit dem letzteren in der auf diese Art gebildeten Kette ein Strom inducirt, so entstand augenblicklich eine Ablenkung im Declinations-Apparat; und da man die Richtung desselben willkührlich bestimmen konnte, so war hierdurch ein Mittel gegeben, zwei verschiedene Zeichen hervorzubringen, durch deren mehrfache Combination eine für die Telegraphirung genügende Anzahl Signale gewonnen werden konnte. Dieser Telegraph nimmt eine unausgsetzte Aufmerksamkeit der Beobachter in Anspruch. Steinheil suchte diesem Übelstande dadurch abzuhelfen, dass er zwei mit ungleichem Tone schlagende Glocken neben der Magnetnadel anbrachte, eine auf jeder Seite derselben. Eine jede Ablenkung der Nadel wurde nun durch einen bald höheren bald tieferen Ton angezeigt, und aus dieser ungleichen Beschaffenheit des Tons liess sich jede Richtung der Ablenkung beurtheilen. Durch den Klang dieser beiden Töne, entweder einfach, oder 2, 3 bis 4 mal combinirt, konnten 32 verschiedene musikalische Melodien gebildet werden, die wieder dienen konnten die Buchstaben des Alphabets oder auch Ziffern zu bezeichnen. Auf diese Weise vermochte man nun telegraphische Signale aufzufassen, ohne dass der Observator genöthigt war, sich durch eine unaufhörliche Aufmerksamkeit anzustrengen. Durch einen weiteren Zusatz zu diesem Apparat ist es nicht einmal nothwendig, dass der Observator während des Spiels des Telegraphen zugegen ist, indem die Signale durch denselben aufgezeichnet werden. Es ist nämlich dicht unter einer jeden von beiden Glocken ein kleiner

Winkel angebracht, in der Art, dass der eine aufwärts gebogene Arm desselben jedesmal gleichzeitig mit der Glocke von der Magnetstange bewegt wird. Der andere horizontale Arm drückt dann eine besondere Art Zeichenstift gegen ein, von einem Uhrwerk in langsamer Bewegung erhaltenes Papier, auf welchem hierdurch ein Punct aufgetragen wird. Beide Zeichenstifte sind nahe bei einander in einer gegen die Richtung der Bewegung des Papiers winkelrechten Linie aufgestellt. Die von denselben aufgetragenen Puncte werden folglich nach zweien mit einander parallelen Linien geordnet, und können also betrachtet werden wie die musikalischen Noten zu den von den Glocken angegebenen Tönen. Der Apparat schreibt auf diese Weise die Noten von den musikalischen Melodien, welche die telegraphischen Signale bezeichnen. Eine andere von Steinheil angegebene, höchst bemerkenswerthe Veränderung in dem elektrischen Telegraphen besteht darin, dass er jetzt nur noch einen einzigen metallischen Leiter anwendet und an der Stelle des andern die Erde selbst benutzt. Er hat nämlich gezeigt, dass so wenig leitend die Erdschichten auch sind, sie gleichwohl wie die metallischen Leiter zur Fortpflanzung des Stroms verwendet werden können, sobald man sie nur mit einer hinreichend grossen und mit dem Apparat zusammenhängenden Metallplatte in Berührung setzt. Die von Steinheil in München eingerichtete Telegraphen-Linie beginnt in seinem in der Lerchenstrasse liegenden Privat-Observatorium, wo der Apparat mit einer in die Erde eingegrabenen Kupferplatte verbunden ist. Von hier aus geht ein Kupferdraht,

der auf den Dächern der zwischen liegenden Häuser befestigt ist, zu dem ungefähr in der Mitte der Stadt liegenden älteren Akademie-Gebäude, woselbst eine mit vollständigen Apparaten versehne Zwischenstation eingerichtet ist. Von diesem Gebäude geht nun der Kupferdraht auf dieselbe Art weiter über den andern Theil der Stadt, über die Isar und zu dem in Bogenhausen liegenden königlichen Observatorium; dort befindet sich ein dritter vollständiger Apparat, verbunden mit einer in die Erde eingegrabenen Kupferplatte. Von Bogenhausen bis zu Steinheils Observatorium ist eine Entfernung von ungefähr 12,000 Fuss. Innerhalb der Gränzen dieser beiden Stationen wird der elektrische Strom durch die Erdmasse zwischen beiden Kupferplatten mit derselben Leichtigkeit wie durch den metallischen Theil der Kette fortgepflanzt. Der letztere hat eine Länge von etwa 16000 Fuss, ungerechnet die Drähte der Elektro-Multiplicatoren und Inductionsapparate.

Vorsselman de Heer *) hat die Frage über die elektrische Telegraphie hauptsächlich von dem Gesichtspuncte aus behandelt, welches die vortheilhaftesten Mittel seien, um die telegraphischen Signale auf beträchtliche Entfernungen hin fortzupflanzen. Alle bisher vorgeschlagenen Methoden der elektrischen Telegraphie stützen sich ausschliesslich auf die magnetischen Wirkungen des Stroms. Durch eine auf die Ohm'sche Theorie gegründete Untersuchung der Frage im Allgemeinen, hat Vorsselman de Heer gezeigt, dass

*) Pogg. Annal. XLVI, p. 513.

unter allen Wirkungen des elektrischen Stroms, die physiologischen sich zum Zweck der Telegraphie am besten eignen, weil sie sich auf, ohne Vergleich weit grössere Entfernungen, als die übrigen verbreiten lassen. Seine Verfahrungsweise hierbei ist, kurz zusammengefasst, die folgende: Er beginnt mit der Annahme, dass die Empfindlichkeit eines magnetischen Telegraphen, insbesondere eines solchen, der die Signale aufschreiben soll, nicht weiter getrieben werden könne, als dass er noch einen bemerkbaren Ausschlag giebt für den Strom von einem einfachen Volta'schen Paar von 1 Quadratdecimeter Oberfläche, und auf einen Abstand von 1000 Meter, d. h. in einer Schliessungskette von 2000 Meter Länge (wenn der Durchmesser des Leitungs-Drahts 1 Millimeter beträgt). Wolte man nun einen gleich grossen Effect auf eine Entfernung von 100 Kilometer oder ungefähr 25 Französische Lieues hin bewirken, so müsse man eine Säule von 100 solcher Paare anwenden. Nach Pouillet's Versuchen wissen wir, dass der Leitungswiderstand des menschlichen Körpers, wenn der Strom durch beide in Quecksilber ganz eingetauchte Hände eingeführt wird, dem eines Kupferdrahts von 1 Millimeter Dicke und 11 Lieues Länge gleich ist; und dass wenn der Strom nur durch zwei Finger einer Hand geht, ein Leitungswiderstand entsteht, gleich dem eines Kupferdrahts derselben Art, aber von 77 Lieues Länge. Es ist ferner bekannt, dass man mit einer Säule von 20 Paaren sehr bemerkbare Schläge erhält, sobald die Entladung durch zwei Finger bewerkstelligt wird; folglich muss eine Batterie von 40 Paaren dieselbe Wirkung in

einer Kette von zwei Personen, oder von einer Person und einem Kupferdraht von 77 Lieues Länge hervorbringen. Hiernach würde eine Säule von 100 Plattenpaaren einer Person, die sich in einer Drahtleitung von 4 × 77 Lieues oder einer Entfernung von 154 Lieues befände, sehr fühlbare Erschütterungen geben, während dieselbe elektrische Intensität nicht auf ein Sechstel dieser Entfernung hin einen bemerkbaren magnetischen Effect zu erzeugen vermöchte. Man könnte hierbei zu der Bemerkung veranlasst werden, dass die Empfindlichkeit des magnetischen Apparates zu gering in Anschlag gebracht worden, und dass es vielleicht möglich sei, denselben eben so empfindlich wie die Nerven zu machen. Vorsselman de Heer begegnet jedoch dieser Bemerkung dadurch, dass er die Frage umkehrt. Damit 20 Plattenpaare eine Erschütterung in den Fingern geben, braucht man nur schwach gesäuertes Wasser anzuwenden. Wäre nun der magnetische Apparat eben so empfindlich wie die Nerven, so müsste man in demselben, mit einer Batterie von gleicher Art, und bei Anwendung einer Schliessungskette von 77 Lieues Länge, eine bemerkbare Wirkung erhalten, und folglich mit einem einzigen Paar eine gleich grosse Wirkung in einer Schliessungskette von ungefähr 4 Lieues oder 15400 Meter; letzteres dürfte man aber schwerlich annehmen können.

Die Vergleichung zwischen dem Effecte der physiologischen und magnetischen Ströme als Hülfsmittel der Telegraphie fällt aber noch bei weitem mehr zum Vortheile der ersteren aus, wenn man statt der hydro-elektrischen Ströme

Inductions-Ströme anwendet. Wenn ein anhaltender Strom durch einen Multiplicator dringt, so erzeugt ersterer auf die Nadel des letzteren eine stetig ablenkende Kraft; und die bewirkte Ablenkung kann dann betrachtet werden als Maass, so wohl für die Quantität der während einer gewissen Zeit durchströmenden Elektricität, wie für die Intensität des Stroms. Ist aber der Strom nicht stetig, sondern besteht er wie die Inductionsströme im Allgemeinen aus einer grossen Menge dicht hinter einander her laufenden Ströme von kurzer *Dauer*, so kann die entstandene Ablenkung ohne Zweifel auch dann ein Maass abgeben für die *Quantität* der während einer gewissen Zeit durchströmenden Elektricität, aber keineswegs mehr für die *Intensität* eines jeden dieser Elementarströme. Eine Reihe schnell übergehender Elementarströme kann folglich von höchst geringem Einfluss auf den magnetischen Multiplicator sein, wenn schon die Intensität eines jeden derselben, und folglich auch die physiologischen Wirkungen, welche fast allein von der letzteren abhängen, sehr bedeutend sind. Mit dem im Vorhergehenden erwähnten Inductionsapparat von Clarke und einer Volta'schen Kette von einem Quadratfuss Oberfläche, gab Vorsselman de Heer durch eine Kette von funfzehn Personen eine sehr fühlbare Erschütterung. Gesetzt alle diese Personen berührten sich so innig, wie wenn sie ihre Hände ganz in Quecksilber getaucht hätten, und jede habe also einen Leitungswiderstand verursacht, gleich dem eines Kupferdrahts von 11 Lieues Länge, so ist es klar, dass man mit dem obigen Inductions-Apparate einer einzigen Person auf

wenigstens 77 Lieues hin einen merklichen Schlag muss mittheilen können.

Nachdem Vorsselman de Heer zuerst gesucht hat, den Vorzug der physiologischen Wirkungen des Stroms, als Hülfsmittel für die Telegraphie im Allgemeinen, auseinanderzusetzen, liefert er die Beschreibung eines von ihm nach diesen Grundsätzen eingerichteten Telegraphen, worüber wir jedoch hier nur einen allgemeinen Begriff mittheilen können. Zwischen den beiden End-Stationen der Telegraphen-Linie laufen 10 von einander isolirte Kupferdrähte. Mittelst einer an jeder Station vorhandenen einfachen Vorrichtung, kann der Strom durch je zwei beliebige dieser Drähte entladen werden. Der Observator, der die Signale empfangen soll, setzt jeden seiner 10 Finger in Berührung mit je einem der 10 Kupferdrähte. So oft nunmehr an der einen Station ein Strom durch irgend zwei Kupferdrähte eingeführt wird, erhält derselbe einen Schlag durch diejenigen beiden Finger, welche mit diesen Drähten in Berührung stehen. Da die 10 Drähte auf 45 verschiedene Weisen mit einander zu 2 und 2 combinirt werden können, so hat man hierdurch 45 verschiedene Zeichen zur Bezeichnung der Buchstaben des Alphabets, der Ziffern u. s. w. Für den Fall, dass man das in Schweden adoptirte Princip der Telegraphirung anwenden wollte, welches darin besteht den unmittelbaren Signalen die Bedeutung von Zahlen zu geben, welche auf den Band, die Seite und Zeile eines für die Telegraphen-Sprache eingerichteten Lexikons hinweisen, so könnte die Anzahl der Leitungsdrähte auf 5 beschränkt werden, entsprechend den 5 Fin-

gern der linken Hand, während dann die rechte frei sein würde um die Signale aufzuschreiben. Man kann nämlich mit 5 Drähten 10 verschiedene Combinationen hervorbringen, welche ausreichend sind, die 10 Ziffern zu bezeichnen. Würden für jedes Signal 4 dicht hinter einander folgende Entladungen bewerkstelligt, so könnte man innerhalb einer Zeit von höchstens 3—4 Secunden jede beliebige Zahl bis zu 9999 mittheilen, und eröffnete sich dadurch den Gebrauch einer weit grösseren Anzahl telegraphischer Signale als durch irgend eines der bis jetzt gebrauchten Systeme.

Galvanoplastik.

Jacobi *) hat die Entdeckung gemacht, dass man durch einen galvanischen Process, von einer Kupferplatte mit eingegrabener Arbeit eine Kopie en Relief erhalten kann, und von der letzteren wieder eine andere, die dann der Originalplatte so vollkommen gleich wird, dass sie an ihrer Stelle gebraucht werden kann. Der Apparat, womit diess ausgeführt wird, besteht ganz einfach in einem Volta'schen Paar mit poröser Scheidewand; als negatives Element dient die Platte welche kopirt werden soll; sie ist mit einer concentrirten Auflösung von Kupfervitriol umgeben. Wurde nun der Apparat so hergestellt, dass der Strom gerade die rechte Stärke erhält, so bildet das reducirte Kupfer eine zusammenhängende Schicht, worin man die feinsten Striche der Original-Kupferplatte wiedergegeben findet. Ist aber der Strom zu stark und geht in Folge davon die Ausfällung des Kupfers rasch vor sich, so erhält der Kupferniederschlag keinen Zusammenhang. Jacobi

*) Phil. Mag. XV, p. 161.

hält es desshalb für vortheilhaft in der elektrischen Kette ein Galvanometer einzuschliessen, um stets im Stande zu sein, die Stärke des Stroms zu beurtheilen, und dieselbe nach Erforderniss zu vermindern oder zu vermehren; diess kann erzielt werden durch eine Veränderung des gegenseitigen Abstandes der Elektromotoren, oder der Länge des Leitungsdrahtes oder des Leitungsvermögens der die Zinkplatte umgebenden Flüssigkeit. Es ist von grosser Wichtigkeit für den guten Fortgang der Operation, dass die Kupfervitriol-Auflösung immer in vollem Sättigungszustande erhalten werde. Jacobi fand, dass die Operation in der richtigen Schnelligkeit fortschreite, wenn auf jeden Quadratzoll Oberfläche während 24 Stunden 50—60 Gran Kupfer reducirt wurden.

Diese Methode, Kopien von Kupferplatten, Medaillen u. s. w. zu bilden, welche den Namen *Galvano-Plastik* erhalten hat, hat bereits angefangen eine sehr verbreitete Anwendung zu gewinnen, die sogar auf die Kopirung von nicht metallischen Gegenständen sich ausgedehnt hat, dergleichen sind: Ornamente von Gyps, Porzellan, Thon u. s. w. Diese müssen mit einer Schicht von Blattgold oder Graphit überzogen werden, worauf sich dann das Kupfer niederschlägt.

Elektrische Zersetzung des Wassers angewendet für das sogenannte Drummond'sche Licht.

Jacobi *) hat noch eine andere sehr schöne Anwendung des elektrischen Stroms mitgetheilt. Er hat nämlich, wie er anführt, sein sehr geräumiges Local mehrmals mit dem sogenannten *Drummond'schen Licht* (d. h. mit einem Kalkcylinder, der durch einen Strom entzündeter Knall-

*) Phil. Mag. XV, p. 163.

luft weissglühend erhalten wurde) beleuchtet, und hat die hierzu erforderlichen Quantitäten Sauerstoffgas und Wasserstoffgas (von beiden zusammen 3 bis 4 Kubikfuss für jede Stunde) dadurch bereitet, dass er Schwefelsäure haltiges Wasser mittelst einer constant wirkenden elektrischen Säule von ungefähr 10 Zoll Länge, 8 Zoll Breite und 9 Zoll Höhe zersetzte.

Anwendung der Elektricität zur Sprengung von Felsen.

Morgan *) hat die Elektricität bei der Sprengung von Gebirgsmassen auf folgende Art in Anwendung gebracht: Zwei Stücke Kupferdraht wurden, jeder mit einem Ende eines Stückes feinen Stahldrahtes verbunden und an einem schmalen Holze befestigt. Dieses wurde hierauf in eine kleine Hülse von Papier eingesetzt, welche letztere man mit feinem Pulver anfüllte und mit Firniss überstrich. Der ganze so verfertigte Apparat wurde in das im Gesteine eingebohrte Loch eingeschoben und dieses hierauf auf die gewöhnliche Weise geladen und verstopft. Vereinigte man nun die Kupferdrähte mit den Leitungsdrähten einer elektrischen Batterie, und schloss man die Kette, so wurde der Stahldraht glühend und entzündete die Ladung.

Merkwürdige Eigenschaft der elektrischen Tension.

Doppler **) hat eine sehr merkwürdige Beobachtung angeführt, die jedoch sowohl einer genaueren Beschreibung, wie einer vollständigeren Bestätigung zu bedürfen scheint. Eine drei Fuss lange Messingstange wurde zwischen die beiden Taster eines vortrefflichen Fühlhebel-Apparates gebracht, jedoch, der Isolirung wegen, durch

---

**) Pogg. Annal. XLVI, p. 128.

genugsam dicke Glasstücke von ihnen getrennt. Schon nach Mittheilung einer geringen Elektricitätsmenge, heisst es nun, fing der Zeiger des Fühlhebels an, sich merkbar zu bewegen, und auf eine allmälig eintretende *Verkürzung* der Stange hinzuwéisen; diese Bewegung nahm bei steigender Spannung so rasch zu, dass man sich genöthigt sah, statt des doppelten Fühlhebels den einfachen anzuwenden. Bei jedesmaligem Abziehen oder unwillkührlichem Überspringen eines elektrischen Funkens zeigte sich augenblicklich durch das Zurückspringen des Zeigers die eingetretene Verlängerung, die aber bei anwachsender Spannung sogleich wieder in Verkürzung übergieng. Diese Versuche sind angeblich mit einem *einfachen elektrischen Paare* angestellt worden. Es ist schwer einzusehen, wie diese letzte Angabe mit der vorhergegangenen Beschreibung der Erscheinung vereinigt werden kann, indem alles darauf hinweist dass hierbei elektrische Tension, und nicht ein elektrischer Strom im Spiele war.

Eine neue Art Elektrisir-Maschine.

Drury *) hat eine neue Art von Elektrisir-Maschine beschrieben. Sie besteht aus einem 24 Fuss langen Leder-Riemen der zwei hölzerne Walzen in einer grossen Wollspinnerei in der Stadt Kighley verbindet. Die Walzen halten 2 Fuss im Durchmesser und werden von der Maschinerie mit grosser Geschwindigkeit umgedreht. Der Leder-Riemen umgiebt sie in Gestalt eines Achters, in der Weise, dass an dem Kreuzungspuncte Reibung entsteht. Wenn man diesem Puncte einen Finger nähert, so brechen eine Menge elek-

*) Phil. Mag. XIV, p. 126.

trischen Funken aus demselben hervor, und wenn ein gewöhnlicher elektrischer Conductor mit seinen Spitzen dem Riemen genähert wird, so lassen sich aus demselben knisternde Funken von mehr als 2 Zoll Länge ausziehen. Drury hat mit einem in der Weise aufgestellten Conductor innerhalb weniger Augenblicke eine elektrische Batterie geladen.

Magnetisches Verhalten der Metalle.

Im Jahre 1836 kam Faraday *) auf den Gedanken, dass vielleicht alle Metalle wie Eisen und Nickel magnetisch werden könnten, obschon die Temperatur, bei welcher sie ihre magnetische Beschaffenheit verlieren, weit niedriger liege, als diejenige, wobei die beiden genannten Metalle dieselbe Veränderung erleiden. Er begleitete diese Darstellung mit einem Berichte über verschiedene Versuche, in welchen viele Metalle und auch andere Körper auf mehr als — 50° Cels. abgekühlt wurden, ohne dass sie darauf irgend eine Spur einer magnetischen Einwirkung auf eine astatische Magnetnadel zeigten. Faraday **) hat jetzt diese Versuche mit gleichem Erfolge bei der noch niedrigeren Temperatur von ungefähr — 80° Cels. wiederholt. Diese niedrige Temperatur wurde bewirkt durch eine Vermischung von Äther und fester Kohlensäure, welche letztere mit Thilorier's zu diesem Zweck bestimmten Apparate dargestellt worden war. Einer ganz vorzüglich sorgfältigen Prüfung in dieser Hinsicht wurde Mangan und Kobalt unterworfen, weil

*) Pogg. Annal. XXXVII, p. 523.

**) Phil. Mag. XIV. p. 161 auch Pogg. Ann. XLVII. p. 218.

diese Metalle als in geringem Grade magnetisch ausgegeben worden waren. Das Resultat des Versuchs zeigte jedoch, dass auch diese Metalle bei jener niederen Temperatur nicht im geringsten magnetisch wurden, wenn sie von Eisen und Nickel ganz frei waren.

Versuche mit dem Gymnotus elektricus.

Faraday's *) 15te Reihe von Experimental-Untersuchungen über die Elektricität enthält interessante Versuche über den Charakter und die Richtung der Elektricitäts-Entwicklung bei dem Gymnotus elektricus. Alle die gewöhnlichen elektrischen Erscheinungen, als Ablenkung des Galvanometers, Hervorbringung von Funken, Magnetisirung von Stahl, chemische Zersetzung u. s. w. hat Faraday durch die freiwilligen Entladungen dieses Thieres bewirkt. Bewerkstelligte man die Entladung durch zwei mit dem Thiere in Berührung gesetzte Leiter, so war die Richtung der Elektricität stets von der Art, dass der vordere Theil des Thiers sich positiv gegen den hinteren verhielt. Die Wirkungen nahmen immer in dem Verhältnisse zu, als die Berührungspuncte weiter von einander entfernt lagen; aber mochten diese auch einander ganz nahe sein, so blieb doch stets eine bemerkbare Wirkung. Zu den merkwürdigsten Resultaten dieser Versuche gehören diejenigen, wodurch man einen Begriff erhält von den ungeheuren Elektricitätsmengen, welche bei jeder Entladung producirt werden. Das Thier wurde während der Versuche in einem cylindrischen Gefäss von ungefähr 2 Ellen Durchmesser aufbewahrt; und so oft man die Hand in dieses Ge-

*) Phil. Mag. XV, p. 358.

fäss eingesenkt hielt, empfing man einen sehr bemerkbaren Schlag, selbst wenn durch eine metallische Verbindung des vorderen mit dem hinteren Theile des Thiers, für die Aufnahme der Entladungen auf eine möglichst vortheilhafte Weise gesorgt worden war. Es scheint hiernach, dass die bedeutenden Erschütterungen, welche bei der Berührung des Thiers erfolgen, durch einen höchst geringen Theil derjenigen Elektricitätsmenge verursacht werden, die sich bei jeder Ausladung entwickelt.

Vermischte physikalische Verhältnisse. Höhe der Atmosphäre.

Biot *) hat aus den bekannten Beobachtungen über die Temperatur-Abnahme bei zunehmender Entfernung über der Oberfläche der Erde, eine Bestimmung der Höhe der Atmosphäre abzuleiten gesucht. Die Versuchsreihen, die er zu diesem Zwecke benutzte, sind die von Gay-Lussac bei seiner Luftreise, so wie die von Humboldt und Boussingault in der Gebirgskette der Anden angestellten. Biot hat aus allen diesen das Resultat gezogen, dass die Dichtigkeit der Luft in gleichem Verhältnisse wie der Druck abnimmt, so bald man diejenige Höhe erreicht hat, wo die Feuchtigkeit der Atmosphäre keinen bemerkbaren Einfluss mehr äussert. Hieraus kann man aber weiter folgern, dass die Temperatur in diesen höheren Regionen in einem grösseren Verhältnisse abnehmen muss als die Höhe zunimmt, d. h. dass die Höhenunterschiede, welche der Temperaturverschiedenheit von einem Grade entsprechen, zunehmend geringer wer-

*) Comptes rendus, 1839, 1 Sem. p. 91. 2 Sem. p. 174.

den, je höher hinauf man gelangt. **Biot** nimmt nun an dass diese Verhältnisse auch in den für uns unzugänglichen Theilen der Atmosphäre fortdauern, und zeigt dass unter dieser Voraussetzung die Höhe der Atmosphäre eine bestimmte, unüberschreitbare Gränze haben muss. Er denkt sich zuerst den ganzen Theil der Atmosphäre, oberhalb der höchsten Höhe bis zu welcher Gay-Lussac aufstieg, oder über etwa 7000 Meter hinaus, ersetzt durch eine ideale Atmosphäre, welche auf dieser Höhe dieselbe Pression, Dichtigkeit und Temperatur wie die wirkliche Atmosphäre besitzt, aber worin die Temperatur-Verminderungen proportional mit den Höhenunterschieden sind, und so wie Gay-Lussac es beobachtete, fortschreiten. Diese Bedingung, verbunden mit den Gesetzen des Gleichgewichts, genügt für eine vollständige Begränzung dieser idealen Atmosphäre; die Rechnung gibt für die Höhe derselben und für die der unterliegenden Schicht (nämlich 7000 Meter) zusammengenommen 47346,5 Meter über der Meeresfläche. In der Voraussetzung nun dass in den oberen Theilen der wirklichen Atmosphäre die Temperatur in einem grösseren Verhältnisse als die Höhe abnimmt, muss auch die Höhe derselben geringer sein als die der idealen Atmosphäre, oder sie muss weniger betragen als 47346,5 Meter. Dieselbe Rechnung, gestützt auf die von **Humboldt** und **Boussingault** unter dem Äquator angestellten Versuche, gibt für die Höhe der Atmosphäre eine niedrigere Gränze, weil die genannten Naturforscher eine raschere Abnahme der Temperatur gefunden haben, als **Gay-Lussac**. Nach der letzteren Rech-

nung würde die Atmosphäre nicht die Höhe von 43000 Meter erreichen.

Höhenmessung mit dem Barometer.

Galle*) hat mit Berücksichtigung aller Correctionen den Höhenunterschied zwischen Petersburg und Katharinenburg berechnet, wobei die in Kupfer's Observations météorologiques für 1836 angegebnen monatlichen mittleren Barometerstände beider Orte als Grundlage dienten. Er gelangte hierbei zu dem Resultate, dass die berechneten Höhenunterschiede von der monatlichen mittleren Temperatur-Verschiedenheit beider Orte in der Weise abhängig sind, dass sie immer geringer werden, je niedriger die Temperatur am letzteren Orte, vergleichsweise mit der an dem ersteren ist. Er fand durchschnittlich

Temperatur-differenz	Kathar. über St. Petersburg
	T
— 2° bis 0°	141, 06
0 — + 2	103, 19
2 — + 4	95, 26
6 — + 7	82, 45

Genau dasselbe Resultat fand Lenz für das Asov'sche und Caspische Meer, nämlich:

Temperatur-differenz	As. über Casp. M.
	F
0° — 5°	174, 8
5 — 10	114, 9
10 — 15	18, 7
15 — 20	— 63, 4

Galle betrachtet die mittlere Windesrichtung

*) Pogg. Annal. XLVIII, p. 58.

verbunden mit der Lage der Beobachtungsorte am Meere, in beiden Fällen als die wahrscheinlichste Ursache dieser starken Anomalien.

Babinet *) hat eine Vergleichung angestellt zwischen der gewöhnlichen Barometerformel und derjenigen, welche auf die Vorstellung gegründet ist, dass die Atmosphäre aus zwei verschiedenen Atmosphären bestehe, nämlich die eine aus Sauerstoffgas, die andere aus Stickstoffgas. Die erste kann unter der Formel $\frac{h}{H} = e^{-kz}$ vorgestellt werden, wo h und H die Barometerhöhen für die obere Station z und für die Meeresfläche, k den Barometer-Coefficienten, und e die Basis der natürlichen Logarithmen bezeichnen. Nach derselben Bezeichnungsweise wird die andere Formel:

$\frac{h}{H} = \frac{1-n}{m-n} \cdot e^{-mkz} + \frac{m-1}{m-n} \cdot e^{-nkz}$, wo m und n die eigenthümlichen Gewichte von Sauerstoffgas und Stickstoffgas bezeichnen. Diese Formel stimmt genau mit derjenigen überein, welche vor längerer Zeit von Dalton aufgestellt und von Benzenberg näher geprüft worden ist, mit dem Unterschiede jedoch, dass in der letzteren auch Kohlensäuregas und Wassergas als besondere Atmosphären bildend, angesehen wurden. Bei Ausführung der Rechnung ist Babinet zu demselben Resultate gekommen, wie vor ihm Benzenberg, dass nämlich die nach den zwei verschiedenen Methoden berechneten Höhen so wenig von einander abweichen, dass es in praktischer Beziehung ganz gleichgültig ist, welche

*) Comptes rendus 1839, 2 Sem. p. 324.

von beiden Vorstellungen man als die richtige betrachtet, und dass auf dem gegenwärtigen Standpuncte der Theorie des Höhenmessens es nicht möglich ist durch unmittelbare Höhenmess-Versuche die Frage bestimmt zu entscheiden. In theoretischer Beziehung ist diese Frage gleichwohl nicht ohne Interesse und verdient desshalb gewiss alle Aufmerksamkeit. Das einzige Mittel dieselbe mit Sicherheit zu lösen, dürfte wahrscheinlich in einer erneuerten sorgfältigen chemischen Analyse der aus höheren Regionen der Atmosphäre geschöpften Luft bestehen. Wenn die Dalton'sche Ansicht richtig ist, so muss der Sauerstoffgehalt der Luft sich vermindern je weiter man aufwärts gelangt. Die Rechnung gab Babinet in dieser Beziehung die nachstehenden Resultate:

Höhe über dem Meer	Sauerstoff in 100 Theilen Luft	Verminderung des Sauerstoffs in Procenten
0	21	0
2000	20,46	0,54
6000	19,42	1,58
10000	18,42	2,58

Die meisten bis jetzt angestellten Analysen widerlegen aufs vollständigste diese Ansicht; unter andern die Analyse der Luft, welche Gay-Lussac bei seiner Luftreise aus einer Höhe von mehr als 6000 Meter herabholte. Dagegen finden sich andere, welche damit in Übereinstimmung zu stehen scheinen, z. B. diejenige welche Humboldt mit einer Luft anstellte, die er auf der höchsten Spitze von Teneriffa geschöpft hatte und welche nur 19 Procent Sauerstoff gab.

Compensirtes Barometer.

Howlett *), hat ein zu meteorologischen Beobachtungen bestimmtes Barometer beschrieben, bei welchem keine Correction für die Verrückung des Nullpunctes, noch für die Temperatur des Quecksilbers nöthig wird. Das Instrument besteht aus einer gewöhnlichen Barometerröhre, die auf die gewöhnliche Art gefüllt und mit dem offnen Ende in einen Quecksilberbehälter eingetaucht ist. Neben dieser Röhre befindet sich eine andere derselben Art, die auf einem im Quecksilber frei beweglichen Schwimmer ruht. Die letztere ist mit dem verschlossenen Ende nach unten gekehrt, und mit Quecksilber zu einer Höhe von ungefähr 28 Zoll über der Quecksilberfläche des Behälters angefüllt. Die Ablesung des Barometers geschieht stets durch Messung des Höhenunterschiedes in beiden Röhren. Da der Schwimmer, der die unten verschlossene Röhre trägt, immer frei auf dem Quecksilber im Behälter ruht, so wird jede Correction für seine Erhöhung oder Senkung überflüssig; und da jede Temperaturverschiedenheit in gleichem Grade auf beide neben einander stehende Quecksilbersäulen einwirkt, so kann keine andere Temperatur-Correction in Betracht kommen, als die für den Unterschied beider Säulen, welche jedoch zu unbedeutend ist, um Berücksichtigung zu verdienen. Die Quecksilbersäule im unten verschlossenen Rohr muss zuerst ein für allemal mit aller Genauigkeit, bei einer bestimmten Temperatur gemessen und auf die angenommene Normaltemperatur reducirt werden. Die Beobachtungen geben dann die richtigen Höhen unmittelbar auf dieselbe Temperatur reducirt.

*) Phil. Mag. XIV, p. 307.

Bonnycastle*) hat versucht die Tiefe des Meeres durch den Wiederhall vom Grunde desselben zu bestimmen. Er entzündete zu diesem Zwecke eingeschlossene und unter die Oberfläche des Wassers gesenkte Pulvermassen, und suchte aus einiger Entfernung zu ermitteln, ob auf die Explosion irgend ein hörbares Echo erfolgte. Aber alle diese Versuche waren fruchtlos, wiewohl er ein Instrument anwendete, womit er mit Leichtigkeit den durch die Wassermasse fortgepflanzten Schall einer Glocke auf 5270 Fuss Entfernung wahrnehmen konnte.

Versuch, die Tiefe des Meers durch das Echo zu bestimmen.

Hinsichtlich der folgenden Arbeiten müssen wir uns auf eine blosse Hinweisung auf die Abhandlungen beschränken, nämlich: von Savary**) und Cauchy***) über die innere Constitution der Körper; von Chasles****) zwei allgemeine Theoreme, betreffend die Attraction der Körper und die Wärmelehre; von Buff†) über Contraction des Wasserstrahls; von Poggendorff††) eine weitere Ausführung von dessen früher mitgetheilter Abhandlung über das specifische Gewicht der Dämpfe; von Barré de Saint-Venant und Wantzel†††) über die Ausströmung stark ge-

*) Phil. Mag. XIV. p. [illegible]

**) Comptes Rendus 1839. 2 Sem. p. [illegible].

***) a. a. O. p. [illegible]

****) a. a. O. 2 Sem. p. [illegible].

†) Pogg. Ann. XLVI. p. [illegible].

††) a. a. O. p. [illegible]

†††) Comptes rendus 1 Sem. p. [illegible].

Compensirtes Barometer.

Howlett*) hat ein zu meteorologischen Beobachtungen bestimmtes Barometer beschrieben, bei welchem keine Correction für die Verrückung des Nullpunctes, noch für die Temperatur des Quecksilbers nöthig wird. Das Instrument besteht aus einer gewöhnlichen Barometerröhre, die auf die gewöhnliche Art gefüllt und mit dem offnen Ende in einen Quecksilberbehälter eingetaucht ist. Neben dieser Röhre befindet sich eine andere derselben Art, die auf einem im Quecksilber frei beweglichen Schwimmer ruht. Die letztere ist mit dem verschlossenen Ende nach unten gekehrt, und mit Quecksilber zu einer Höhe von ungefähr 28 Zoll über der Quecksilberfläche des Behälters angefüllt. Die Ablesung des Barometers geschieht stets durch Messung des Höhenunterschiedes in beiden Röhren. Da der Schwimmer, der die unten verschlossene Röhre trägt, immer frei auf dem Quecksilber im Behälter ruht, so wird jede Correction für seine Erhöhung oder Senkung überflüssig; und da jede Temperaturverschiedenheit in gleichem Grade auf beide neben einander stehende Quecksilbersäulen einwirkt, so kann keine andere Temperatur-Correction in Betracht kommen, als die für den Unterschied beider Säulen, welche jedoch zu unbedeutend ist, um Berücksichtigung zu verdienen. Die Quecksilbersäule im unten verschlossenen Rohr muss zuerst ein für allemal mit aller Genauigkeit, bei einer bestimmten Temperatur gemessen und auf die angenommene Normaltemperatur reducirt werden. Die Beobachtungen geben dann die richtigen Höhen unmittelbar auf dieselbe Temperatur reducirt.

*) Phil. Mag. XIV, p. 307.

Bonnycastle [*]) hat versucht die Tiefe des Meeres durch den Wiederhall vom Grunde desselben zu bestimmen. Er entzündete zu diesem Zwecke eingeschlossne und unter die Oberfläche des Wassers gesenkte Pulvermassen, und suchte aus einiger Entfernung zu ermitteln, ob auf die Explosion irgend ein hörbares Echo erfolgte. Aber alle diese Versuche waren fruchtlos, wiewohl er ein Instrument anwendete, womit er mit Leichtigkeit den durch die Wassermasse fortgepflanzten Schall einer Glocke auf 5270 Fuss Entfernung wahrnehmen konnte.

Versuch, die Tiefe des Meers durch das Echo zu bestimmen.

Hinsichtlich der folgenden Arbeiten müssen wir uns auf eine blosse Hinweisung auf die Abhandlungen beschränken, nämlich: von Savary [**]) und Cauchy [***]) über die innere Constitution der Körper; von Chasles [****]) zwei allgemeine Theoreme, betreffend die Attraction der Körper und die Wärmelehre; von Buff [†]) über Contraction des Wasserstrahls; von Poggendorff [††]) eine weitere Ausführung von dessen früher mitgetheilter Abhandlung über das specifische Gewicht der Dämpfe; von Barré de Saint-Venant und Wantzel [†††]) über die Ausströmung stark ge-

*) Phil. Mag. XIV. p. 538.

**) Comptes Rendus 1839. 2 Sem. p. 557.

***) A. a. O. p. 558.

****) A. a. O. 1 Sem. p. 209.

†) Pogg. Ann. XLVI, p. 227.

††) A. a. O. p. 337.

†††) Comptes rendus 1 Sem. p. 294.

spannter Luft; von Hagen*) über die Bewegung des Wassers in engen Röhren; und von Russel**) über das Verhältniss der Spannkraft zu der Temperatur des Wasserdampfs.

*) Pogg. Annal. XLVI, p. 423.
**) L'Institut 1839, p. 323.

Unorganische Chemie.

Allgemeine chemische Verhältnisse. Krystallisations-Kraft.

Die Beschaffenheit des Zustandes, in welchem feste Körper durch Fällungsmittel rasch aus ihren Auflösungen abgeschieden werden, ist nicht so vielseitigen Untersuchungen unterworfen worden, wie sie es verdient. Ehrenberg hat bereits das Aussehen mehrerer Niederschläge unter dem Microscope beschrieben und gezeigt, dass sie sich in einem Zustande von unbestimmter Gestalt abscheiden, als Kugeln rund oder abgeplattet, als Ringe, Stäbe u. s. w. Link*) hat diese Untersuchung auf solche Niederschläge ausgedehnt, die bald nach der Fällung anschiessen, er betrachtete sie gleich nach der Fällung und dann in bestimmten Zwischenräumen. Zu diesen Versuchen nahm er die Niederschläge von kohlensaurer Kalkerde, kohlensaurem Bleioxyd, schwefelsaurer Kalkerde, Chlorblei u. s. w. Das allgemeine Resultat, was Link aus diesen Versuchen gezogen hat, ist, dass der Niederschlag im ersten Augenblick kein Zeichen von krystallinischer Textur verräth und also formlos ist, dass sich aber aus den gefällten Theilchen allmälig Krystallbildungen

*) Poggendorff's Annal. XLVI. pag. 258.

zusammensetzen, die nach und nach immer vollkommener werden. Die schwefelsaure Kalkerde nimmt fast augenblicklich Krystallform an, man kann darin jedoch Reste von dem anfänglich formlosen Niederschlag entdecken. Beim Chlorblei geschah die Krystallisirung so schnell, dass sie nicht beobachtet werden konnte.

Die Schlüsse, welche Link aus seinen Versuchen gezogen hat, drückt er in folgendem aus: 1. Alle Niederschläge bestehen aus kleinen, kugelförmigen Körpern, denen alle Zeichen der krystallinischen Form, die sie nachher annehmen können, fehlen; 2) diese Körper sind nicht starr oder hart, sondern gehen deutlich in einander über und fliessen zusammen; 3) sind dann mehrere derselben zusammen geflossen, so wird die eigne Krystallisationskraft erregt, und es entsteht ein symmetrisch erhärteter Körper.

Link glaubt hierdurch Haüy's Ansicht, dass die Krystalle Gebilde aus ursprünglich gebildeten kleinen Krystallen seien, vollkommen widerlegt zu haben. Inzwischen muss man dem eigentlichen Begründer der Krystallographie die Gerechtigkeit widerfahren lassen, dass er nur das im Auge hatte, was in den Krystallen da ist, und nicht solche Zustände, die der Annahme von Krystallform vorangehen können. Link hält die Festigkeit nicht für einen der Materie ursprünglich angehörenden Zustand, sondern dieser sei anfänglich ein weicher und biegsamer. Er glaubt, dass die Festigkeit mit der Krystallisation entstehe und dass sie wahrscheinlich ein Phänomen der Polarität sei. Er äussert, jedoch nur als eine Vermuthung, dass diese weichen Kügelchen im Innern

mit Wärme erfüllte Bläschen seien. Der ausgezeichnete Naturforscher, welcher die Botanik so glänzend bereichert hat, hat hier ein, für seine gewöhnlichen Forschungen weniger gewöhnliches Feld betreten. Er hat vergessen, dass es einen Zustand von Weichheit giebt, der durch Befeuchten mit Wasser entsteht, wobei aus festen, auch sehr harten, aber feinen Theilen ein weicher Körper gebildet wird, z. B. Kieselgallert und in Wasser aufgeweichter Thon, und dass der Zustand dieser formlosen Niederschläge ganz derselbe ist, wie bei diesen beiden Substanzen, bis die Krystallbildung das Wasser auspresst und grössere und dichtere Partikeln hervorbringt, ganz auf dieselbe Weise, wie ein durch Wasser aus Alkohol gefälltes Harz sich zu Tropfen vereinigt, wenn die Flüssigkeit bis zum anfangenden Schmelzen des Harzes erhitzt wird.

Dimorphie.

Graham*) hat mehrere Beispiele von Dimorphie bei einem und demselben Körper zusammengestellt, und glaubt dadurch zu dem Schluss geführt zu sein, dass die Dimorphie, so wie auch die Isomerie, von Verbindungen der Körper mit ungleichen Mengen von Wärme herrühren, so dass die eine Form oder der Character angehörig sei einer bestimmten Verbindung des wägbaren Körpers mit einer Portion Wärme, und die anderen der Verbindung mit einer grösseren oder geringeren Portion von Wärme. Er hat dieser Idee eine Art von Bestätigung durch Erfahrung geben wollen, hergenommen aus dem Glühungszustande, welcher eintritt, wenn Zirkonerde, Chromoxyd,

*) Poggendorff's Annal. XLVI. pag. 344.

Gadolinit, u. s. w., in ihre unlösliche isomerische Modification übergehen, und aus den Lichtfunken, die bei der Krystallisation der arsenigen Säure aus einer Lösung der glasartigen arsenigen Säure in Salzsäure sichtbar werden, wobei das Krystallisirende aus seinem in der Lösung beibehaltenen ursprünglichen Zustand zu einem Krystall von nicht mehr glasartiger arseniger Säure übergeht. Diese Darstellung ist keineswegs ohne Interesse. Wir werden weiter unten noch andere Thatsachen finden, welche für die Mitwirkung der Wärme sprechen. Aber was ist die Wärme? So lange diese Frage nicht beantwortet werden kann, werden alle Theorien, die voraussetzen, dass sie eine besondere Materie sei, nur unbefriedigend. Mit Hypothesen weiter zu gehen, als der gegenwärtige Standpunkt der Wissenschaft zu beurtheilen möglich macht, zeigt nur, dass man keinen Unterschied macht zwischen dem, was ausgemittelt und was nicht ausgemittelt werden kann, und was das letztere durch eine erdichtete Erklärung ersetzen will.

Isomorphie. Graf Schaffgotsch*) hat einen Versuch gemacht zur Erklärung der Gleichheit in der Krystallform von kohlensaurer Kalkerde, salpetersaurem Natron und salpetersaurem Kali, die alle 2 Formen haben, d. h. die dimorphisch sind, und welche beiden Formen der beiden salpetersauren Salze gleich sind mit den beiden Formen der kohlensauren Kalkerde. Mehrere Gegner der Isomorphie haben aus diesen Gleichheiten der Form bei so offenbar ungleich zusammengesetzten Körpern

---

*) Poggendorff's Annal. XLVIII. pag. 335.

schliessen wollen, dass die Isomorphie kein gültiger Beweis für eine gleiche Zusammensetzungsart der isomorphen Körper sein könne. Graf Schaffgotsch hat diesem Einwurf auf folgende Weise zu begegnen gesucht: schwefelsaures Silber ist isomorph mit schwefelsaurem Natron, und Schwefelsilber ist nach Versuchen mit einigen Mineralien, worin es die niedrigste Schwefelungsstufe des Kupfers ohne Form-Änderung ersetzt, isomorph mit $\overline{\mathrm{Cu}}\,\mathrm{S}$. Daraus folgt, dass Schwefelsilber $= \overline{\mathrm{Ag}}\,\mathrm{S}$ ist, schwefelsaures Silberoxyd $= \dot{\mathrm{Ag}}\dddot{\mathrm{S}}$ und also schwefelsaures Natron $= \dot{\overline{\mathrm{Na}}}\dddot{\mathrm{S}}$. Aber Kali, Natron und Ammoniak geben ebenfalls isomorphe Verbindungen, woraus wieder folgen muss, dass sie unter sich isomorph sind und Kali also $= 2K + O$ ist, was ferner noch dadurch bewiesen wird, dass das Ammoniak 2 Atome Ammonium auf 1 Atom Sauerstoff enthält. Dagegen betrachtet er mehrere Fälle aus der Mineralogie, die zu beweisen scheinen, dass der Kalk, ohne Form-Änderung, Kali oder Natron ersetze, als nicht erwiesen, und nimmt daher die Kalkerde $= \dot{\mathrm{Ca}}$ an. Wenn dann das Atom der kohlensauren Kalkerde aus $Ca + C + 3O$ besteht und das salpetersaure Kali aus $2K + 2N + 6O$, so enthält $\frac{1}{2}$ Atom von dem letzteren eben so viele Atome wie 1 Atom von dem ersteren, worin er also einen Grund für die Ähnlichkeit in der Krystallform findet. Diese atomistischen Betrachtungen haben allerdings Verschiedenes, was zu ihren Gunsten spricht, aber auch Verschiedenes, was sich nicht so leicht damit in Einklang bringen lässt *). Aber auch mit

*) Es ist hier nicht der Ort, in prüfende Einzelheiten

der Voraussetzung, dass sie ganz richtig wären, so beweisen sie doch nichts anderes, als dass isomorphe Krystalle eine gleiche Anzahl von einfachen Atomen enthalten, aber nicht, dass die Isomorphie eine gleiche Zusammensetzungsart darlegt, worin gerade das besteht, was die Isomorphie theoretisch wichtig macht. In Betreff der Dimorphie stellt Graf Schaffgotsch die Hypothese auf, dass sie vielleicht davon herrühren kann, dass die Anzahl der einfachen Atome sich in der einen von den beiden Krystallformen verdoppele.

über diese Frage einzugehen; indessen dürfte es auch nicht so ganz am unrechten Orte sein, Beispiele von Schwierigkeiten anzuführen. Von dem übermangansauren Baryt, $= \dot{B}a\,\overset{\cdots\cdots\cdot}{\overline{M}}n$, wird angegeben, dass er isomorph sei mit wasserfreiem schwefelsauren Natron, $= \dot{N}a\,\dddot{S}$. Der erstere enthält 11 und das letztere 6, oder mit der Annahme, dass das Natron $\dot{\overline{N}}a$ ist, 7 einfache Atome. Hier kommt keine Division und keine Multiplication zu Hülfe. Nimmt man dagegen an, dass das schwefelsaure Natron $\ddot{N}a\,\dddot{S}^2$ sei, so kann man in jedem 11 Atome erhalten; hieraus zeigt sich, dass Erklärungen dieser Art von der Ursache der Ähnlichkeit in der Form keine zuverlässige sind. Man hat inzwischen eben so Unrecht, die Resultate der Isomorphie aus dem Grunde zu verwerfen, weil sie nicht in *allen* Fällen die Gleichartigkeit in der Zusammensetzung beweisen, als es unrecht ist, sie durch theoretische Speculationen zu dieser Eigenschaft erheben zu wollen. Es ist nämlich gewiss, dass aus einer bestimmten aber ungleichen Anzahl von Atomen gleiche Formen hervorgebracht werden können; aber es wird der chemischen Forschung keineswegs schwierig zu bestimmen, ob die Gleichheit in der Form nicht auch von der Gleichheit in der Zusammensetzungs-Art begleitet werde, wovon die beiden jetzt angeführten isomorphen Salze einen klaren Beweis darbieten.

Isomerie.

Frankenheim *) hat verschiedene Betrachtungen über die Isomerie vorgelegt, die von hohem wissenschaftlichen Werth sind. Wir haben bereits in den vorhergehenden Jahresberichten 1838 S. 55 und 1839 S. 80 verschiedene Untersuchungen dieses geistreichen Forschers in Betreff dieses Gegenstandes angeführt. Was hier von ihm unter Isomerie verstanden wird, ist ganz dasselbe, was wir im Vorhergehenden unter Dimorphie verstanden, weil er die doppelte Form von isomerischen Ursachen herleitet.

Bekanntlich hat das Quecksilberjodid zweierlei Zustände, ausgezeichnet durch ungleiche Farbe und Krystallform, indem es nämlich durch Sublimation gelb, und auf nassem Wege tief roth erhalten wird, und dass das gelbe allmälig von selbst, oder beim Ritzen mit Spitzen ziemlich schnell in das rothe übergeht. Er erhitzte gelbe und rothe Krystalle von Jodid mit einander vermischt auf einer Glasscheibe und stellte in einer sehr geringen Entfernung eine andere Glasscheibe darüber. Das Jodid wurde so gelinde erhitzt, dass die rothen Krystalle sich unverändert roth erhielten. An der oberen Glasscheibe setzte sich ein Sublimat von gelben und rothen Krystallen an, und zwar jede mit ihrer bestimmten Form. Dieser Versuch zeigt also, dass beide Arten von Krystallen sich in einer Temperatur sublimiren lassen, die noch nicht hinreicht, das rothe Jodid in gelbes zu verwandeln, dass also beide bei dieser Temperatur Gasform annehmen können, und dabei die innere Ungleichheit ihrer Natur,

*) Journ. für pract. Chemie. XVI. pag. 1.

welche das eine zu rothem und das andere zu gelbem Jodid macht, beibehalten, woraus also folgt, dass das Phänomen nicht blos auf einer mechanischen Ungleichheit in der Krystallstructur beruht, dass also beide isomerische Modificationen sind.

Von dem Studium des Verhaltens des Jodids ging Frankenheim zu dem des Schwefels über. Es ist lange bekannt gewesen, dass der Schwefel den dimorphen Körpern angehört, dass er unter gewissen Umständen, z. B. aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff, in klaren blassgelben Krystallen, und zwar in rhombischen Pyramiden, anschiesst; unter anderen aber, besonders beim Erkalten nach dem Schmelzen, undurchsichtige, stark gelbe Krystalle bildet, die dem monoklynischen System angehören. Aber der Schwefel hat noch einen dritten Zustand, welcher durch eine höhere Temperatur hervorgebracht wird, wobei er braun und zähe wird, so dass er nicht mehr fliesst, und diesen Zustand nach rascher Abkühlung ziemlich lange beibehält, so dass er dann zwischen den Fingern formbar ist. Er bekömmt nachher allmälig seine frühere Farbe und Härte wieder, und zwar auf die Weise, dass darauf gelbe Punkte entstehen, von welchen aus die Verwandlung dann ziemlich schnell fortgeht. Hier sind also nicht weniger als drei ungleiche Zustände. Dass der Kohlenstoff und der Kiesel ähnliche Verschiedenheiten zeigen, ist ebenfalls bekannt. Frankenheim unterscheidet die drei Zustände des Schwefels durch folgende 3 Symbole: $S\alpha$, $S\beta$, $S\gamma$. Schmilzt man reinen Schwefel auf einer Glasscheibe bei der Temperatur, die erfordert wird,

um ihn gerade flüssig zu machen, was nach seinen Versuchen bei $+112°,2$ geschieht, so bildet er einen klaren, fast farblosen Tropfen von Sα; wird dieser stärker erhitzt, so wird derselbe tief gelb und ist Sβ, und, wenn der Tropfen so ausgebreitet ist, dass der eine Rand davon stärker als der andere erhitzt werden kann, und die Temperatur von diesem auf $+250°$ bis $+300°$ erhöht wird, so färbt sich diese Stelle dunkelbraun und bildet Sγ. Betrachtet man das Verhalten unter dem Microscop, so sieht man, dass der braune nicht allmälig in den gelben übergeht, sondern es sind beide durch einen scharfen Rand geschieden, der noch sichtbar ist, wenn man den Tropfen erkalten gelassen hat, und geschieht der Versuch in einer am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre mit grösseren Mengen von Schwefel, so findet man auf gleiche Weise die Gränze zwischen Sβ und Sγ scharf ausgedrückt. Verfolgt man aufmerksam die Veränderungen, welche der Schwefel dabei erleidet, so findet man, dass sie dieselben sind, welche der Schwefel unter dem Microscop in dem Tropfen zeigt. Der Schwefel ist anfangs durchsichtig und fast farblos, er wird nachher dunkelgelb und durchscheinend, dann braun und, wenn dieses sein Ende erreicht hat, so zähe, dass das Rohr umgekehrt werden kann, ohne dass er seine Lage verändert. Noch höher erhitzt wird er aufs Neue flüssig, aber fast schwarz und geräth dann ins Kochen. Er ist nun geschmolzen Sγ und ungefähr so leichtflüssig wie Wasser.

Bedient man sich bei diesen Versuchen eines Thermometers, so findet man, dass dieses während der Erhitzung regelmässig bis zu etwas über

250°, aber unter + 260°, steigt, dann, während Sβ in Sγ übergeht, für eine Weile stationär wird, und hierauf, wenn Sγ ins Kochen kömmt, wieder bis zu + 420° steigt. Beobachtet man dann aufmerksam den Gang des Thermometers während des langsamen Erkaltens, so findet man, dass es ziemlich regelmässig fällt bis zwischen + 260° und + 250°, dann stationär wird, mit kleinen abwechselnden Erhöhungen und Senkungen, und dass es darauf wieder im Fortschreiten fällt. Dieses Verhalten legt dar, dass bei der Verwandlung des Sβ in Sγ Wärme latent, und bei dem Rückgang in umgekehrter Ordnung wieder frei wird.

Da der Schwefel bei einer Temperatur unter + 250° abgedunstet und sublimirt werden kann, so ist es klar, dass die verschiedenen isomerischen Modificationen des Schwefels auch ihre eignen Gase bilden, und dass das bisher untersuchte dunkelgelbe Gas vom Schwefel, welches 3 mal mehr wiegt, als das Schwefelgas nach Berechnungen wiegen müsste, das Gas von Sγ ist und nicht von Sα, welches wahrscheinlich die Schwefelmodification ist, welche in unseren gewöhnlichen Schwefelverbindungen enthalten ist.

Frankenheim fand, dass, wenn der Schwefel erhitzt wird, jedoch bei weitem nicht so, dass er kocht, sich darin Gasblasen bilden, die sich oft zu einem grösseren Volum, als das der Schwefelmasse, ausdehnen, und dass diese Blasen sich beim Erkalten ohne Rückstand condensiren; er hält es für wahrscheinlich, dass diese Blasen das Gas von Sβ sein können.

Die Resultate, welche Frankenheim aus

diesen Beobachtungen ziehen zu können glaubt, sind folgende:

1. Isomerische Körper haben ungleiche Schmelz- und Kochpunkte, und wahrscheinlich hat auch das Gas derselben in verschiedenen Fällen ein ungleiches specif. Gewicht.

2. Bei Erhöhung der Temperatur geht die eine Modification A in die andere B über, bei einer gewissen bestimmten Gränze, m^0.

3. A kann in keiner höheren Temperatur als m^0 existiren, aber B kann in beiden entstehen und sich dann unter m^0 erhalten; aber seine Existenz hat da meist wenig Bestand.

4. Wenn B in einer Temperatur unter m^0 von A berührt wird, so fängt B an dem Berührungspunkte an sich in A zu verwandeln, und die Verwandlung schreitet dann von dem Berührungspunkte aus fort, bei gewissen Körpern sehr schnell, bei anderen langsamer. (Dies letztere betrifft die im Jahresberichte 1839 S. 80 angeführten Beobachtungen am Salpeter, und die viel schnellere Verwandlung des $S\gamma$ in $S\beta$ beim Erkalten, welche so oft stattfindet, als nicht die ganze Schwefelquantität in $S\gamma$ verwandelt worden ist.)

5. Auch bei Berührung mit fremden Körpern, besonders wenn sie mit starker Erschütterung oder mit Ritzen begleitet ist, erfolgt derselbe Übergang, wenn die Temperatur unter m^0 ist. Dies findet jedoch nicht immer statt.

6. Der Übergang ist oft mit Wärme-Entwickelung begleitet. — Wiewohl dieser Übergang grosse Analogie mit dem aus der flüssigen in die feste Form hat, so darf er doch nicht für gleich damit gehalten werden. Isomerische Körper müssen

vielmehr als ganz verschiedene Körper betrachtet werden, die nur in einer Eigenschaft (der Zusammensetzung) übereinstimmen, die aber in physikalischer Beziehung viel verschiedener von einander sind, als isomorphe Körper.

Untersuchungen dieser Art haben einen ausserordentlich grossen Werth, besonders wenn sie in einem so wahrhaft wissenschaftlichen Geiste angestellt werden, wo der Forscher Thatsachen reden lässt, ohne ihre Sprache in hochtrabende Hypothesen zu übersetzen. Wir dürfen hoffen, dass der ausgezeichnete Forscher nicht so bald die von ihm betretene wichtige Bahn verlassen werde.

Wir verstehen nun, wie unrichtig es sein würde, das Atomgewicht des Schwefels nach dem durch Versuche gefundenen specif. Gewicht von $S\gamma$ zu berechnen, und dass die Berechnung des specifischen Gewichts für das Gas des Schwefels, welche auf das des Schwefelwasserstoffs und der schwefligen Säure gegründet wird, die einzig richtige ist, die auch mit dem Atomgewicht des Schwefels übereinstimmt. Wir finden ferner, z. B. dass die Ungleichheit der beiden natürlichen Schwefelkiese, die dem Krystallographen Haüy so viele Schwierigkeiten machte, davon herrühren müsse, dass der eine von ihnen $S\alpha$ und der andere $S\beta$ enthält, wenn wir auch nicht bestimmen können, welche Schwefelmodification dem einen und welche dem andern angehört.

Bei dieser Gelegenheit muss ich jedoch erinnern, dass das Wort *Isomerie*, welches verschiedenartige, aus einer gleichen Anzahl von Atomen derselben Elemente zusammengesetzte Körper be-

zeichnet, nicht mehr für die Ansicht von der Ursache ihrer verschiedenen Eigenschaften passt, welche sich durch die ungleichen Zustände des Schwefels, des Kohlenstoffs, Kiesels und vielleicht noch mehrerer Körper geltend macht. Wenn es sich auch noch gut eignet, um das Verhältniss zwischen ameisensaurem Äthyloxyd und essigsaurem Methyloxyd auszudrücken, so ist es nicht passend für ungleiche Zustände bei einfachen Körpern, in welchen diese verschiedene Eigenschaften annehmen, und dürfte für diese durch eine besser gewählte Benennung zu ersetzen sein, z. B. durch *Allotropie* (von αλλότροπος, welches bedeutet: von ungleicher Beschaffenheit), oder durch *allotropischen Zustand*.

Es kann dann mehr als eine Ursache von dem, was wir Isomerie nennen, geben, nämlich 1) Allotropie, wenn nämlich das vorhin angeführte Beispiel von den beiden Schwefelkiesen darauf beruht, dass der eine davon $S\alpha$ und der andere $S\beta$ enthält. 2) die ungleiche relative Lage der Atome in der Verbindung, wofür die beiden eben erwähnten Ätherarten ein so aufklärender Beweis sind, dadurch, dass 2CH, welche bei dem essigsaurem Methyloxyd in der Säure sind, bei dem ameisensauren Äthyloxyd in die Base versetzt sind; und 3) kann sowohl Allotropie als ungleiche Stellung der Atome in gewissen Fällen zugleich stattfinden.

Allgemeine chemisch-theoretische Ansichten.

In den Jahresberichten 1838 S. 77 und 1839 S. 89 habe ich einer chemischen theoretischen Arbeit von Persoz erwähnt, von der eine ausführliche Abhandlung zu erwarten sei. Diese ist

nun herausgekommen *). Sie umfasst die Grundlagen der chemischen Theorie. Persoz hat darin mit Klarheit und Gründlichkeit die verschiedenen theoretischen Ansichten geprüft, welche sich von Zeit zu Zeit geltend gemacht haben, sowohl in der Chemie im Allgemeinen als auch in mehreren ihrer Theile. Diese Prüfung wird mit vielem Vergnügen gelesen werden von jedem Freund der Wissenschaft, auch von denen, die sich nicht völlig befriedigt fühlen sollten mit dem, was der Verfasser an die Stelle von dem gesetzt hat, das er zu verwerfen Grund zu haben glaubte. Es kann hier nicht der Ort sein, über den Inhalt dieser wichtigen Arbeit, woraus bereits der Jahresbericht 1839 S. 89 Verschiedenes vorläufig angeführt enthält, zu berichten. Ich glaube jedoch Grund zu haben, die characteristischten der von Persoz aufgestellten eigenen Sätze in der Kürze zu berühren.

Der erste von diesen Sätzen ist: dass zwei einfache Körper sich in nicht mehr als in einem Verhältnisse verbinden können, und dies Verhältniss ist das, was sich vorzugsweise bildet. Dahin gehören Wasser, Stickoxydgas, schweflige Säure, Mangansuperoxyd, arsenige Säure, u. s. w. Diese Verbindung verhält sich dann wie ein einfacher Körper, und 1 Atom davon verbindet sich wieder mit 1 oder mehreren Atomen entweder des elektropositiven oder des elektronegativen Elements. Das Wasserstoffsuperoxyd besteht also aus 1 Atom Wasser und 1 Atom Sauerstoff, die Schwefelsäure aus

*) Introduction à la Chimie moléculaire, par J. Persoz. Strasbourg 1839. 885 Seiten. 8.

1 Atom schwefliger Säure und 1 Atom Sauerstoff, die unterschweflige Säure aus 1 Atom schwefliger Säure und 1 Atom Schwefel und sie ist Schwefelsäure, worin 1 Atom Sauerstoff durch 1 Atom Schwefel ersetzt ist; die salpetrige Säure besteht aus 2 Atomen Stickoxyd und 1 Atom Sauerstoff u. s. w. In dieser Arbeit, welche die ganze Chemie und alle bekannten, selbst fossilen Verbindungen durchgeht, hat Persoz bestimmt, welche Verbindungen der Elemente unter sich er für die primitiven hält und wie die übrigen aus ihnen zusammengesetzt betrachtet werden sollen. Dass diese Ansicht keine *arbitrāre* sei, hat er durch die relativen Verhältnisse darzulegen gesucht, in welchen sie sich verbinden, wenn dies in Gasform bestimmt werden kann. Als Beweis für die Richtigkeit der Ansicht vergleicht er die Zusammensetzung der schwefligen Säure mit der der Cyansäure. Gleichwie die erstere aus 2 Vol. schwefliger Säure und 1 Vol. Sauerstoff besteht, so besteht die letztere aus 2 Vol. Cyan und 1 Vol. Sauerstoff. Die erstere besteht aus Sauerstoff mit der einzigen Verbindung des Schwefels mit Sauerstoff, ebenso die letztere aus Sauerstoff mit der einzigen Verbindung des Kohlenstoffs mit Stickstoff. Diese theoretischen Ansichten, dargestellt mit vieler Klarheit und in einem sehr bündigen Styl, haben im ersten Augenblick etwas Überraschendes, was jedoch nach einiger Überlegung sehr schnell verschwindet. Die für die Sätze dargelegten Beweise sind ganz richtig, aber sie beweisen nicht, was man damit zu beweisen beabsichtigte; denn alles muss auf dieselbe Weise ohne diese Annahme vorgehen, und diese Beweise kön-

nen eben so gut zur Bestätigung der gewöhnlichen Ansichten gelten, die Persoz verwerfen wollte. Eine Annahme, die sich auf Thatsachen stützt, deren Nothwendigkeit vollkommen ohne diese Annahme stattfindet, dürfte mit Recht für arbiträr gehalten werden können, und ist nichts mehr und nichts weniger, als eine nur individuelle Ansicht, als eine Meinung. Wenn der eine Chemiker sagt, dass die Schwefelsäure aus 1 Atom Schwefel und 3 Atomen Sauerstoff bestehe, und der andere, dass sie aus 1 Atom schwefliger Säure und 1 Atom Sauerstoff zusammengesetzt sei, so ist die Sache dieselbe, beide haben Recht, aber sie haben dieselbe Sache auf ungleiche Weise ausgedrückt. Will dann der Verfasser der letzteren Meinung erklären, dass die erstere Ansicht unrichtig sei, so muss dies bewiesen werden, aber nicht mit solchen Thatsachen, welche eben so nothwendig aus der ersteren Meinung folgen, wie aus der letzteren, sondern mit solchen, die mit der ersteren unvereinbar sind, aber vollkommen mit der letzteren übereinstimmen. Nur auf diese Weise können angenommene Theorien widerlegt und neue bewiesen werden, im entgegengesetzten Fall wird die neue nichts anderes, als eine Variation in der Hypothese, die sehr sinnreich sein kann, durch welche aber die Wissenschaft selten etwas gewinnt. Erfolgten ausserdem diese Verbindungen, welche als die alleinig möglichen zwischen 2 Elementen angenommen werden, stets nach derselben relativen Anzahl von Atomen, so könnte der Satz dennoch eine positive Seite haben, aber so verhält es sich nicht, und es entsteht aufs Neue etwas Arbiträres, auf individueller Ansicht

beruhendes, sobald man bestimmen will, welche unter den mehreren anderen diese einzige Verbindung ist. — Im Übrigen ist die Vorstellung, dass die unterschweflige Säure Schwefelsäure sei, in welcher 1 Atom Sauerstoff durch 1 Atom Schwefel ersetzt ist, eigentlich nichts anderes als ein Wortspiel, denn mit den jetzigen theoretisch-chemischen Ansichten ist es ganz unvereinbar anzunehmen, dass 1 Atom Sauerstoff in einer Säure durch 1 Atom von dem Radical der Säure ersetzt werden könne, und es würde, wenn man den Satz bis zur völligen Consequenz treiben wollte, dahin führen, dass ein Metall nichts anderes wäre, als das Metalloxyd, dessen Sauerstoff durch gleiche Äquivalente von dem Metall ersetzt wäre, eine Meinung, auf welche gewiss kein Chemiker ernstlich würde eingehen wollen.

Dagegen verdient eine andere von seinen Darstellungen grössere Aufmerksamkeit. Diese ist, aus dem Atomgewicht eines Körpers sein specifisches Gewicht in fester Gestalt zu berechnen. Das Problem ist gewiss noch weit entfernt, gelöst zu sein, aber die Menge von angeführten Beispielen, bei welchen Rechnung und Versuch zusammen stimmen, ist sehr gross, und zeigt, dass etwas Richtiges darin liegen könne, was durch eine tiefere mathematische Behandlung vielleicht zu einem bestimmten Gesetz führen werde. Persoz's Verfahren ist folgendes: Er setzt voraus, 1) dass die relativen Atomgewichte eines jeden einfachen oder zusammengesetzten Körpers, in Gas verwandelt, in Gasform entweder ein gleiches Volum mit dem Atomgewicht des Sauerstoffs geben, oder Multipla davon

in folgenden zwei Reihen: mit 2, 4, 8, 16, 32 und 64, oder mit 3, 6, 12, 24 und 48. Zweitens setzt er voraus, dass, wenn das specif. Gewicht des danach hypothetisch berechneten Gases mit dem Wassergase verglichen wird, dasselbe relative Verhältniss zwischen den specifischen Gewichten des Wassers und des aus dem Gase condensirten Körpers stattfinde, wodurch er also das specif. Gewicht eines Körpers aus dem Atomgewichte berechnet. Ich will hier nicht in einen Versuch zur Prüfung der Richtigkeit dieser Annahme eingehen, sondern nur ein Beispiel von seiner Art zu rechnen anführen.

100 Grammen oder das relative Atomgewicht vom Sauerstoff geben 70 Liter Sauerstoffgas. 1294,5 Gr. oder das entsprechende Atomgewicht vom Blei würden dann geben, entweder 70 Liter Bleigas oder 2, 4, 8 u. s. w. Mal 70 Liter, d. h. 140, 280, 560 u. s. w. Liter. Was hiervon in der Wirklichkeit der Fall ist, lässt die Methode nicht voraussehen. Er nimmt an, dass 1294,5 Gr. Blei 140 Liter Gas geben, d. h. zwei Mal das Volum des Sauerstoff-Äquivalents. Wenn dann das Gewicht von diesen, welches 1294,5 ist, mit 140 dividirt wird, so erhält man das Gewicht von 1 Liter Bleigas, $\frac{1294,5}{140} = 9,2464$. Nun folgt aus der letzteren Annahme, dass nämlich das specif. Gewicht des Wassergases sich zu dem des Bleigases verhält, wie das des Wassers zu dem des Blei's, dass wenn 1 Liter Wassergas 0,8003 Gr. wiegt, so ist $0,8003 : 9,2464 = 1 : 11,553$. Der Versuch für das specif. Gewicht des Blei's giebt für reines Blei 11,445.

Wenn dieselbe Berechnung für den Salmiak gemacht wird, von dem es bekannt ist, dass er in Gasform sein halbes Volum Ammoniakgas und sein halbes Volum Salzsäuregas enthält, so kommen auf das relative Atomgewicht des Salmiaks 280 Liter Ammoniakgas und 280 Liter Salzsäuregas, verbunden ohne Condensation zu 560 Liter (= 70 × 8) Salmiakgas, von dem jedes Liter 1,196 wiegt, weil das Atomgewicht des Salmiaks = 669,61 ist, das mit 560 dividirt dieses Gewicht giebt. Aber 0,8003 (das Gewicht von 1 Liter Wassergas) : 1,196 = 1 : 1,49. Die Mittelzahl der Versuche über die Bestimmung des specifischen Gewichts des Salmiaks ist 1,483. Das Maximum hat 1,54 und das Minimum 1,42 gegeben.

Jetzt versuchte er seine Rechnung auch beim krystallisirten Rohrzucker, dessen Atomgewicht, $C^{12}H^{22}O^{11}$, = 2154,524 ist. Wenn dieser in Gasform 24 Mal das Volum des Sauerstoffs oder 70 × 24 = 1680 Liter Gas giebt, so wiegt jedes Liter von seinem Gas 1,2824 Gr., und 0,8003 : 1,2824 = 1 : 1,603. Das direct gefundene specifische Gewicht ist = 1,607. Diese Übereinstimmungen sind zu bewundern, und sie würden einen noch grösseren Werth haben, wenn z. B. in der letzten Rechnung das Multiplum 24 von irgend einem theoretischen Grunde ausginge. Persoz hat keinen angegeben, und es ist klar, dass es, gleichwie das für das Blei, durch Probiren gefunden worden ist.

Er hat diese Darstellung mit den Berechnungen von noch 40 anderen Körpern belegt, die ich hier mittheilen will.

Namen der Körper.	Multipla von dem Volum des Sauerstoff-Äquivalents.	Berechnetes Gewicht von 1 Liter Gas.	Berechnetes specifisches Gewicht.	Gefundenes specifisches Gewicht.
Kobalt	½	7,0824	8,732	8,5
Arsenik[1]	1	6,715	8,382	8,3
Platin	1	17,621	22,01	22,6
Mangan[2]	1	4,941	6,176	6,0
Zink	1	5,7604	7,19	7,215
Palladium	1	9,513	11,88	11,8
Phosphor[3]	2	1,401	1,45	1,77
Selen	2	3,533	4,416	4,3
Schwefel[4]	2	1,437	1,79	1,99
Silber	2	9,654	12,07	10,542
Titansäure	2	3,597	4,49	4,5
Mangansuperoxyd	2	3,898	4,86	4,85
Kupferoxydul	3	4,245	5,31	5,30
Zinnober	3	6,981	8,72	8,10
Schwefelsilber	4	5,545	6,931	6,96
Arragonit	4	2,258	2,82	2,80
Kohlensaure Baryterde	4	4,404	5,5	5,0
Kohlensaures Bleioxyd	4	5,967	7,4	6,94
Kohlensaure Strontianerde	4	3,299	4,1	3,9
Schwefelsaure Baryterde	6	3,471	4,338	4,32
Schwefelsaure Strontianerde	6	2,735	3,41	3,6
Chlorbarium	6	3,094	3,867	3,86
Antimonoxyd	6	4,554	5,69	5,70
Arsenige Säure	6	2,952	3,689	3,7

1) Das durch Versuche gefundene specif. Gewicht des Arseniks ist nicht, wie hier angegeben, 8,03, sondern sein gewöhnlich gefundenes specif. Gewicht ist 5,7, und nach vorheriger halber Schmelzung, nach Guibourt, = 5,959. Auch muss erinnert werden, dass die Rechnung das halbe Äquivalent oder das einfache Atom des Arseniks aufnimmt.

2) Das specif. Gewicht des Mangans ist nach dem Versuch nicht 6, sondern 8,013.

3) Hier findet eine grosse Verschiedenheit zwischen Arsenik und Phosphor darin statt, dass das einfache Atom des ersteren als ein mit dem Sauerstoff gleiches Volum Gas gebend betrachtet wird, aber von dem Phosphor würde das einfache Atom das doppelte Volum von dem des Sauerstoffs geben.

4) Nach dem durch Versuche bestimmten Volum des Schwefelgases müsste hier das Multiplum ⅓ sein. Nach dem Gewicht des Schwefelgases, berechnet nach dem specif. Gewicht des Schwefelwasserstoffs, müsste es 1 sein. Die hier angenommene 2 hat also keinen factischen Grund.

Namen der Körper.	Multipla von dem Volum des Sauerstoff-Äquivalents.	Berechnetes Gewicht von 1 Liter Gas.	Berechnetes specifisches Gewicht.	Gefundenes specifisches Gewicht.
Chromsaures Bleioxyd . . .	6	4,872	6,09	6,1
Schwefelkohlenstoff	6	1,139	1,423	1,275
Chlornatrium	6	1,746	2,183	2,2
Arseniksulfid	8	2,756	3,44	3,4
Schwefelantimon	8	3,975	4,94	4,82
Quecksilberchlorür	8	5,311	6,636	6,5
Jodblei	8	5,132	6,415	6,23
Jodkalium	12	2,463	3,079	3,078
Salpetersaures Kali	12	0,900	1,12	1,10
Krystallisirte schwefelsaure Talkerde	16	1,381	1,726	1,75
Krystallisirtes schwefelsaures Zinkoxyd	16	1,599	1,998	2,0
Krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul	16	1,442	1,80	1,84
Krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd	12	1,856	2,32	2,3
Krystallisirtes schwefelsaures Natron	24	1,200	1,63	1,55
Krystallisirter Alaun	64	1,325	1,65	1,7
Essigsäure ($\dot{H}\bar{A}$)	12	0,900	1,12	1,10

Diese Anzahl von Übereinstimmungen und Approximationen kann nicht blos zufällig eingetroffen sein. Darin muss etwas zu Grunde liegen, aber dieses *Etwas* ist noch nicht ausgemittelt. Prüft man diese Angaben, so findet man leicht, dass das berechnete Gewicht von 1 Liter Gas keineswegs das wirkliche ist, denn z. B. der Schwefelkohlenstoff, CS^2, welcher aus 1 Vol. Kohlengas und 2 Vol. Schwefelgas besteht, condensirt ganz normal von 3 auf 2 Vol., hat 2,6365 specifisches Gewicht, und 1 Liter seines Gases wiegt nach den Versuchen von 2 verschiedenen Chemikern, Gay-Lussac und Despretz, = 3,4537 und 3,4538, nicht, wie hier angegeben worden

ist, = 1,430, was ungefähr das Gewicht von 1/3 Liter ist. Versucht man auf gleiche Weise das specifische Gewicht von Alkohol oder Äther nach dem zu berechnen, was 1 Liter von ihrem Gas verglichen mit dem Gewicht von 1 Liter Wassergas wiegt, so bekommt man eben so wenig ihr specifisches Gewicht. Inzwischen scheint aus diesen Versuchen zu folgen, dass es ein Multiplum oder Submultiplum von dem Volum giebt, was der Körper in Gasform annehmen würde, im Fall er, verglichen unter relativem Atomgewicht, dasselbe Volum, wie der Sauerstoff, annimmt, was im directen Zusammenhange mit dem specifischen Gewicht in condensirter Form steht. Aber dieses Multiplum oder Submultiplum weist keineswegs das wirkliche Volum aus, welches der Körper in Gasform annimmt. Wenn dieses Verhältniss wirklich stattfindet, so bleibt nun noch übrig, die Ursache auf eine solche Weise aufzusuchen, dass das Multiplum *a priori* gefunden werden kann, ohne dass man es aus dem bereits bekannten specif. Gewicht berechnen muss, in welchem Fall die ganze Sache wenig theoretischen Werth hat. Inzwischen lässt sich vielleicht mancher wichtige Umstand ableiten aus der Vergleichung der Multipla der zusammengesetzten Körper mit denen ihrer Bestandtheile, welche in die Zusammensetzung eingehen. Um nicht zu weit in hypothetische Betrachtungen zu gerathen, muss ich den Leser in Betreff der weiteren Schlüsse, welche Persoz auf diese Grundlage gebaut hat, auf die Arbeit selbst verweisen.

Persoz hat ferner das relative Volum der chemischen Äquivalente, verglichen mit dem des

Sauerstoffs als Einheit, berechnet. Die Berechnung ist ganz einfach, dass das Atomgewicht P, dividirt mit dem specif. Gewicht D, das Volum V giebt, nach der Formel $\frac{P}{D} = V$. Dabei fällt nach Persoz's Berechnung das specif. Volum mancher Körper auf dieselbe Zahl, z. B. fallen auf 336 flüssiges Chlor, Jod, Chlorbarium, Chlorstrontium, Chlornatrium, wasserhaltige Schwefelsäure, $\dot{H}\dddot{S}$, schwefelsaure Baryterde, schwefelsaure Strontianerde, schwefelsaure Kalkerde, arsenige Säure und Antimonoxyd. Auf die Zahl 168 fallen Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd, Kupferoxydul und Schwefelkupfer, $\bar{Cu}S$. Auf 224 Schwefelsilber, kohlensaure Kalkerde (Kalkspath). Auf die Zahl 448 Chlorkalium, Chlorammonium, schwefelsaures Kali, wasserhaltiger Gyps und Jodblei. Auf 672 salpetersaures Kali und Jodkalium. Auf 896 $Mg\dddot{S}+7\dot{H}$, $\dot{Zn}\dddot{S}+7\dot{H}$ und $\dot{Fe}\dddot{S}+6\dot{H}$. Auf 3584 krystallisirter Thonerde-Alaun und Chromoxyd-Alaun. Hiernach will es scheinen, 1) als ändere sich das specif. Volum durch Vereinigungen mit ungleichen Körpern, 2) als wären diese Volumen Multipla von irgend einer gemeinschaftlichen Grundzahl, da so viele auf dasselbe specif. Volum fallen. Eine solche Zahl glaubt Persoz in dem specif. Volum des Wassers gefunden zu haben = 112, wovon die Hälfte, = 56, dann die Eigenthümlichkeit hat, dass die specif. Volumen davon Multipla wären von einer Zahl aus den Reihen 1, 2, 4, 8, u. s. w. und 3, 6, 12, u. s. w.

Persoz, welcher den Grund der Existenz von isomorphen Körpern verwirft, nach welchen

ihre Isomorphie auf einer gleichen Anzahl von Atomen, verbunden auf dieselbe Weise, beruhen würde, läugnet auch, dass sie auf gleichem specifischen Volumen der verbundenen Körper beruhen könne. Nach seiner Meinung erfordert Isomorphie, dass sich Körper von gleichem specifischen Volum und analogen physikalischen Eigenschaften verbinden.

Auf seine Ansichten von der organischen Zusammensetzung komme ich in der Pflanzenchemie zurück.

Specif. Gewicht von Verbindungen, a priori berechnet.

Kopp*) hat eine mathematische Untersuchung angestellt, über die Vorausberechnung des specif. Gewichts, welches die Körper durch Verbindung annehmen. Versuche dieser Art sind schon früher von Mehreren angestellt und ebenfalls in diesen Jahresberichten angeführt worden, aber sie haben gewöhnlich zu Resultaten von der Art geführt, dass man leicht einsah, auf wie unzuverlässige Voraussetzungen sie gegründet waren.

Kopp beginnt seinen Versuch mit der Berechnung der specifischen Volumen von allen den einfachen Körpern, deren Atomgewicht und specifisches Gewicht bekannt ist. Dies hat er nach derselben Formel, wie Persoz, ausgeführt. Anstatt der von ihm mitgetheilten Tabelle, berechnet nach Atomgewichten, mit dem Doppelatom des Wasserstoffs zur Einheit, und nur die einfachen Körper, welche für seine Berechnungen erforderlich waren, enthaltend, will ich hier eine andere hersetzen, nach den gewöhnlichen Atom-

*) Poggendorff's Ann. XLVII. pag. 133.

gewichten berechnet, worin das specif. Volum des Schwefels sehr nahe Einheit wird, und welcher ich alle die einfachen Körper hinzugefügt habe, deren specif. Volum sich gegenwärtig berechnen lässt, d. h. von denen einigermaassen approximativ richtige specifische Gewichte existiren.

Einfache Körper.	Specifisches Gewicht.	Specifisches Volum.	Einfache Körper.	Specifisches Gewicht.	Specifisches Vol.
Kohlenstoff (Diamant)	3,5	2,184	Palladium	11,8	0,564
Schwefel	2,0	1,006	Rhodium	11,0	0,592
Phosphor	1,77	1,098	Silber	10,5	1,287
Selen	4,32	1,145	Quecksilber (fest) .	14,39	0,880
Arsenik	5,959	0,789	Kupfer	8,83	0,448
Chlor	1,33	1,664	Wismuth	9,83	0,902
Brom	2,97	1,647	Zinn	7,285	1,009
Jod	4,95	1,590	Blei	11,445	1,131
Chrom	5,09	0,692	Cadmium	8,604	0,810
Molybdän	8,62	0,694	Zink (geflossen) . .	6,862	0,587
Wolfram	17,40	0,680	Zink (geschmiedet)	7,245	0,559
Antimon	6,70	1,204	Nickel (geflossen) .	8,38	0,441
Tellur	6,2455	1,284	Nickel (geschmiedet)	8,82	0,419
Gold	19,26	0,6454	Kobalt	8,5131	0,433
Osmium	10,0	1,2445	Eisen	7,8439	0,432
Iridium (natürliches)	23,55	0,5238	Mangan	8,013	0,432
Iridium (reducirtes)	15,683	0,7865	Kalium	0,86	5,697
Platin	21,45	0,575	Natrium	0,972	2,991

Die hier angeführten specifischen Volumen sind wohl nur als Approximationen zu betrachten, weil die specifischen Gewichte im Allgemeinen nicht als scharfe Zahlen angesehen werden können, und zwar aus mehreren Ursachen; theils variiren die specif. Gewichte mehrerer Körper aus mechanischen Ursachen, z. B. nach der Ungleichheit zwischen einem geschmiedeten und einem gegossenen Metall, das für Nickel und Zink ungefähr 5 Procent vom Volum des gegossenen Metalls ausmacht. Das natürliche Iridium hat genau ⅔ von

dem Volum des Iridiums, welches aus Iridiumoxyd durch Trocknen in einer starken Presse und nachherige Reduction in strenger Weissglühhitze erhalten wird. Einige Metalle sind im geschmolzenen Zustande dichter als im erstarrten. Es giebt also keinen Normalzustand für die Bestimmung des specifischen Gewichts. Das specif. Gewicht mehrerer Körper ist vielleicht nicht mit völlig reinen Proben bestimmt worden. Da man also keine Bestimmungsmethode der specif. Gewichte hat, die eben so sicher ist, wie die der Atomgewichte, so wird natürlicher Weise die Bestimmung des specif. Volums eben so wenig sicher, wie die des specif. Gewichts, worauf sie beruht. Inzwischen giebt diese Tabelle zu verschiedenen Betrachtungen Anlass. Kopp hat darauf aufmerksam gemacht, dass das specif. Volum der einfachen Salzbilder sehr nahe gleich ist. Das des Jods ist ein wenig geringer, aber es ist das Volum des Jodes in fester Gestalt, während die anderen beiden flüssig sind. Er bemerkt auch, dass diese Körper in Gasform das 430 fache Volum von dem im condensirten Zustande annehmen. Er macht ferner aufmerksam auf die Ähnlichkeit des specif. Volums der Körper, die eine ähnliche chemische Natur besitzen, z. B. Chrom, Wolfram und Molybdän, sowie auch Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, und man kann auch Kupfer hinzufügen. Ihr Volum beträgt sehr nahe $\frac{3}{8}$ von dem der drei vorhergehenden Metalle. Die Volumen vom Zinn und Schwefel sind gleich. Platin, Iridium, Palladium und Rhodium haben sehr nahe dasselbe specif. Volum, und dies beträgt $\frac{1}{8}$ von dem der Salzbilder. Selen, Tellur, Antimon und Osmium

haben fast gleiche specif. Volumen, und Arsenik $\frac{3}{8}$ von diesem Volum. Kalium hat sehr nahe das Doppelte Volum vom Natrium, 14 Mal das des Eisens, Mangans u. s. w., und 10 Mal das des Platins und der dazu gehörigen Metalle. Blei hat das doppelte Volum der letzteren. Silber, Antimon, Tellur und Osmium haben sehr nahe das doppelte Volum des Goldes. Solcher Vergleichungen könnten noch mehrere hervorgehoben werden, aber es mangelt ihnen der eigentliche Werth, so lange die verglichenen Zahlen so unsicher sind, dass wir nicht bestimmt sagen können, dass approximative Zahlen mit Sicherheit identische Zahlen sein müssen. Man sieht indessen, dass dieser Gegenstand der Forschung wohl werth ist, verfolgt zu werden, dass man suchen muss, die Zahlen, worauf die Berechnung des specif. Volums beruht, auf die höchste mögliche Genauigkeit zu bringen.

Zur Erreichung seines Zweckes hat Kopp vorausgesetzt, dass, wenn Körper sich verbinden, sich das specif. Volum sowohl des elektronegativen als auch das des elektropositiven Bestandtheils ändert, und dass also das Volum der neuen Verbindung, welches nicht mehr die Summe von beiden ist, auf der Volums-Veränderung beruht, die jeder von diesen Bestandtheilen erleidet, was er durch Rechnung zu bestimmen gesucht hat. Es würde nicht in dem Plan dieses Berichtes liegen, in seine Berechnungen einzugehen, in welcher Beziehung, sowie auch in Betreff der speciellen Zahlenresultate der Rechnung ich auf die Abhandlung hinweise; ich werde daher nur die allgemeinen Resultate anführen.

1. *Oxyde.* Die Berechnung hat die schwierige Seite, dass das specif. Gewicht und Volum des festen Sauerstoffs unbekannt sind. Das Resultat der Berechnung kömmt in manchen Fällen dem durch Versuche gefundenen specif. Gewicht sehr nahe, ist bald ein wenig höher bald ein wenig niedriger, als das Erfahrungs-Resultat, und in einigen Fällen weicht es schon in der ersten Zahl ab. Dies zeigt, dass die allgemeinen Data für eine richtige Berechnung noch nicht gefunden sind. Bei den Quecksilberoxyden findet z. B. die Sonderbarkeit statt, dass das Quecksilberoxyd ein höheres specif. Gewicht hat, als das Oxydul, ungeachtet es auf jedes Atom Sauerstoff 1 Atom Quecksilber weniger enthält. Dies kann jedoch davon herrühren, dass das Quecksilberoxydul bis jetzt in keinem, zur sichern Bestimmung seines specif. Gewichts geeigneten Zustande erhalten, und dass es also zu leicht gefunden worden ist. Inzwischen stimmt die Rechnung mit dem specif. Gewicht des Oxyduls gut überein, aber sie wird für das Oxyd gar zu niedrig gegen die Erfahrung.

2. *Schwefelmetalle* sollten dem Anscheine nach weit leichter zu berechnen sein, weil das specif. Gewicht und Volum beider Bestandtheile bekannt sind; aber die specif. Gewichte sind so abweichend unter sich, dass die Berechnungen nicht einmal einige anwendbare Approximationen gegeben haben.

Wo das specif. Gewicht und Volum beider Bestandtheile bekannt sind, hat Kopp die beobachteten und berechneten specif. Gewichte auch mit dem specif. Gewicht verglichen, welches die vermischten Bestandtheile, ohne in chemische Verbindung getreten zu sein, haben sollten, woraus

sich die Veränderung im Volum ergab, welche beide durch Verbindung erlitten hatten.

3. *Chlorüre*, *Bromüre* und *Jodüre*. Hier nähert sich die Rechnung einigermassen den Resultaten der Versuche, aber in einigen Fällen zeigen sich bedeutendere Abweichungen. Bei den Jodüren zeigt sich der Umstand, dass das Gemenge ein grösseres specif. Gewicht hat, als die chemische Verbindung, wovon nur Jodkalium eine Ausnahme macht. Bei den Jodüren ist der Unterschied zwischen dem specif. Gewicht des Gemenges und der Verbindung nicht besonders bedeutend, aber die Verbindung hat ein etwas grösseres specif. Gewicht als das Gemenge. Bei den Chlorüren aber sind die Verbindungen bedeutend schwerer, als die Gemenge; Chlorkalium und Chlornatrium haben ein fast doppelt so grosses specif. Gewicht, als das Gemenge ihrer Bestandtheile haben würde. Dieselbe Erfahrung hat auch Boullay gemacht (Jahresb. 1832 S. 40), indem er fand, dass die Jodüre ein grösseres Volum haben, als das Gemenge ihrer Bestandtheile, und dass Chlorkalium ein geringeres Volum hat, als das darin enthaltene Kalium in freiem Zustande. Dessenungeachtet sind diese drei Klassen im Allgemeinen isomorph.

4. *Sauerstoffsalze*, nämlich kohlensaure, schwefelsaure und salpetersaure Salze, kommen der Berechnung viel näher, als die vorhergehenden Körper, wiewohl auch da Ausnahmen stattfinden, die eigne Verhältnisse ausweisen. Die Verbindungen haben da ohne Ausnahme ein grösseres specif. Gewicht, als die Gemenge.

Kopp hat auch Berechnungsformeln für die

Ansicht aufgestellt, nach welcher die Sauerstoffsalze aus einem Metall und einem, aus der Säure und dem Sauerstoff der Base zusammengesetzten Salzbilder bestehen. Das Resultat davon wird nicht ganz gleich dem, welches nach Basen und Säuren erhalten wird, und nähert sich in gewissen Fällen weniger und in anderen mehr dem gefundenen specif. Gewicht, als der Berechnung nach Säure und Basis, aber es erhält sich davon im Allgemeinen mit den Berechnungen nach dem letzteren in einer gleichartigen Entfernung. Es hat auf jedem Fall den Vortheil, dass es auf Salze angewandt werden kann, bei denen das specif. Gewicht ihrer Basis nicht bestimmt werden konnte, z. B. Eisenoxydul, wo die Rechnung dann von dem Metall ausgeht.

Bei den Versuchen, das specif. Gewicht eines Metalls nach dem specif. Gewicht verschiedener Verbindungen zu berechnen, ergaben sich lauter variirende Resultate. Wurde z. B. das specif. Gewicht des Calciums nach dem specif. Gewicht der Kalkerde berechnet, so ergab es sich zu 1,15, aber nach dem der schwefelsauren Kalkerde zu 2,13. Wenn er aber die Mittelzahl der Resultate, die durch Berechnung sowohl nach dem Oxyde als auch nach dem schwefelsauren Salz erhalten wurde, nahm, so erhielt er für die hier angeführten Metalle folgende Resultate:

	Specif. Gewicht.	Specif. Volum.
Aluminium . . .	1,55	1,104
Magnesium . . .	1,01	1,568
Calcium	1,64	1,561
Barium	4,85	1,879
Strontium *) . . .	2,86	1,914.

*) Nach Kopp's Rechnung wäre das specif. Volum dieses

Welchen Werth die Zahlen dieser Resultate haben mögen, ist sehr ungewiss; aber sie zeigen doch unwidersprechlich das relative Verhältniss, dass Magnesium und Calcium, so wie auch Barium und Strontium gleiche specifische Volumen haben. Persoz hat ebenfalls darauf aufmerksam gemacht, dass Baryterde und Strontianerde nach seinen Berechnungen gleiche specifische Volumen haben. So verhält es sich jedoch nicht zufolge der Berechnung nach dem specif. Gewicht von beiden Erden, mit dem das Atomgewicht dividirt wird; denn dann hat die Strontianerde 1,647 und die Baryterde 2,023 spec. Volum. Daraus schliesst Kopp wiederum, dass man die Salze nicht als Sauerstoffsalze betrachten könne, sondern als Haloidsalze, wobei das eine Metall das andere auswechsele, und er zeigt, wie durch die Auswechselung von gleichen Volumen einerseits von Chlor, Brom und Jod, und anderseits von Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer u. s. w., sich diese durch Ersetzung mit gleichen Volumen einander auswechseln. Aber wir dürfen hier nicht so leicht zu Werke gehen, denn es ist in der Isomorphie noch etwas anderes enthalten, als gerade dieses, wenn dies auch dabei einen Einfluss hat. Was zunächst die Ungleichheit des Volums von Baryterde und Strontianerde anbetrifft, während die Metalle ein gleiches Volum haben und auf dieses Volum ein gleiches Volum Sauerstoff aufnehmen, so ist es ziemlich klar, dass zwischen dem Volum

---

Metalls 1,881, aber es ist nach einem niedrigeren Atomgewicht berechnet, als das gewöhnlich angenommene, was jedoch nicht auf sicheren Versuchen beruht und genauer bestimmt zu werden verdient.

der beiden Oxyde kein solcher Unterschied stattfinden kann, wie der von der Rechnung angegebene, am allerwenigsten dahin, dass das specif. Volum der Baryterde grösser sein sollte, als das der Strontianerde. Es liegt offenbar ein Fehler in dem specif. Gewicht dieser Erden, leicht begreiflich aus ihrer ausserordentlich grossen Verwandtschaft zum Wasser, durch dessen Gegenwart das specif. Gewicht derselben unrichtig ausfallen muss. Setzen wir voraus, dass die hier gegebenen specif. Gewichte der Metalle, wenn sie sich auch nicht dem richtigen Verhältniss nähern, doch relativ richtig sind, dass Strontium 2,86 specif. Gewicht hat und die Strontianerde, nach dem von Kopp angewandten specif. Gewicht, 3,93, so würde sich 1 Vol. Strontium, verbunden mit 1 Vol. Sauerstoff, zu mehr als $\frac{1}{3}$ vom Volumen des Strontiums zusammengezogen haben. Aber wenn das specif. Gewicht der Baryterde 4,73 ist und das des Bariums 4,55, so würde das Volum des Metalls wenig vermindert sein. So grosse Verschiedenheiten deuten offenbar auf unsichere specif. Gewichte. In Betreff der Berechnungen nach der einen oder der anderen Salztheorie, scheint es mir im Übrigen ganz klar zu sein, dass, wenn die Data, von denen man bei der Rechnung ausgeht, völlig richtig werden, sie absolut gleiche Resultate geben müssen, von welcher Theorie man auch ausgehen mag. Man kann nicht sagen, dass sich in den Haloidsalzen gleiche Volumen der Salzbilder einander auswechseln und dass dadurch die Isomorphie entstehe, wenn Versuche und Berechnungen offenbar zeigen, dass die Chlorüre sehr, und die Bromüre wenig zusammengezogen

und die Jodüre ausgedehnt sind. Die Isomorphie in blossen Substitutionen von gleichen Volumen bestehen zu lassen, wenn zu derselben Gruppe von isomorphen Körpern mit Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel, auch Zink, Magnesium und Calcium gehören, wenn salpetersaures Kali isomorph ist mit salpetersaurem Natron, und Chlorkalium mit Chlornatrium, streitet offenbar wider die Erfahrung und zeigt, dass der Grund der Isomorphie nicht aus diesen Ansichten erklärt werden kann. Man muss sich ausserdem erinnern, dass es hier eine grosse Frage ist, ob diese specif. Volumen die specif. Volumen der Atome oder der aus mehreren Atomen entstandenen Aggregate sind? Dass es nicht das erstere sein kann, sieht man deutlich daraus, dass es Verbindungen giebt, die ein viel geringeres Volum haben, als das eines jeden Bestandtheils, so wie auch daraus, dass das specif. Gewicht und Volum der Körper, berechnet nach ungleichen Verbindungen, ungleich ausfällt. Wenn also das Resultat dieser Untersuchung nicht dieselbe grosse Wichtigkeit hat, wie wenn es die specif. Volumen der Atome angäbe, so ist dessenungeachtet das damit eröffnete Gebiet der Forschung von grossem Interesse und verdient vielseitig verfolgt zu werden.

Wärme in bestimmten Verhältnissen.

Hess*) hat einen Versuch gemacht, um zu beweisen, dass die Wärme, welche bei Verbindungen frei wird, bestimmten und multiplen Verhältnissen folgt. Der Versuch wurde auf die Weise angestellt, dass er Verbindungen der Schwefelsäure mit 1, 2, 3, 4 und 6 Atomen Wasser

*) Poggendorff's Annal. XLVII. pag. 210.

darstellte, sie weiter mit bestimmten Mengen von Wasser vermischte, die Temperatur des Gemisches nach erfolgter Durchmischung beobachtete und danach, die relativen Wärme-Quantitäten berechnete, die von jeder derselben entwickelt wurden. Das Resultat von dieser Untersuchung ergiebt sich aus folgender Übersicht:

1 Atomgewicht.	Gefundene Wärme.	Berechnete Wärme.	Multipla.	Unterschied.
$\dot{H}^6 \dddot{S}$	43,8	43,8	2	
$\dot{H}^4 \dddot{S}$	67,2	67,2	3	1
$\dot{H}^3 \dddot{S}$	93,5	87,6	4	1
$\dot{H}^2 \dddot{S}$	132,6	131,4	6	2
$\dot{H} \dddot{S}$	222,5	217,8	10	4.

Ein Atom wasserfreie Schwefelsäure entwickelt eine Quantität Wärme = 8.

Diese multiplen Verhältnisse haben viele Ähnlichkeit mit denen der wägbaren Körper. Hess ist mit einer ausführlichen Arbeit über diese Verhältnisse der Wärme beschäftigt.

Elektrische Äquivalente.

Matteucci*) hat die Resultate einer Arbeit über die von Faraday zuerst zur Sprache gebrachten fixen elektrolytischen Wirkungen (Jahresb. 1836 S. 30) mitgetheilt und sie in folgenden 5 Punkten aufgestellt:

1. Das Gesetz für die zersetzende Kraft elektrischer Ströme in bestimmtem Verhältnisse bestätigt sich nur in den Fällen, wo die Verbindung, die zersetzt werden soll, ein Äquivalent von jedem Element enthält.

2. Bei den Zersetzungen der Körper, die ein Äquivalent von dem einen und mehrere Äqui-

---

*) Comptes Rend. 1 Sem. 1839. pag. 840.

valente von dem anderen Element enthalten, wird weniger zersetzt, als was den Verbindungen aus gleichen Äquivalenten entspricht.

3. Die Zersetzung nimmt in einem grösseren Verhältniss ab, als worin die Äquivalente des einen Elements zunehmen. Mit A + 2B ist sie zur Hälfte reducirt, aber mit A + 3B zu $\frac{1}{6}$.

4. Diese Verminderung findet auch statt, wo Verbindungen der ersten Ordnung zwischen binären Körpern zersetzt werden, aber die Abnahme geht dann im geringeren Verhältnisse fort.

5. Die Versuche, welche Matteucci angestellt hat, führen zu dem Schluss, dass A + 4B sich nicht bemerkbar zersetzen lassen soll.

Erst wenn die Versuche, auf welche sich diese Resultate gründen, mitgetheilt sind, lässt sich beurtheilen, in wie weit diese Resultate völlige Zuverlässigkeit besitzen.

Elektrische Ströme, entstanden durch chemische Vereinigung.

Böttger*) hat einen ganz interessanten Versuch angeführt, um die Entstehung eines elektrischen Stroms unter dem Einfluss der chemischen Wirksamkeit zu zeigen. Es ist ein bekannter Versuch, dass man einen Krystall von salpetersaurem Kupferoxyd in Stanniol wickelt, einen Tropfen Wasser hinzubringt und gelinde zusammendrückt. In wenig Augenblicken bricht in Folge der Zersetzung des Kupfersalzes durch das Zinn Feuer aus. Dieses Verhalten hat Böttger benutzt. Man legt das wohl getrocknete Kupfersalz auf einen langen Stanniolstreifen, wickelt dasselbe fest hinein, dreht dann die beiden Enden des Stanniolstreifens in entgegengesetzter Richtung

*) Annal. der Pharmac. XXIX. pag. 77.

zusammen, und setzt nun die beiden Enden in leitende Verbindung mit den Enden des elektromagnetischen Multiplicators. Um nun chemische Wirkung zu erregen, sticht man eine Menge Löcher in die Zinnfolie, die den Krystall umgiebt, und giesst einen Tropfen Wasser darauf. Augenblicklich geräth die Nadel in Unruhe, und, wenn die Zersetzung beginnt, so wird der Strom so heftig, dass die Nadel mehrere Male umgedreht wird. Die Einwirkung ist nach einigen Augenblicken beendigt, dadurch, dass das Zinn durch die Hitze schmilzt. Dass es keine thermoelektrische Wirkung sei, hat Böttger dadurch zu beweisen gesucht, dass ein auf gleiche Weise mit dem Multiplicator in leitende Verbindung gesetztes Platinblech, auf welches man oxalsaures Silberoxyd legt, und dieses mit einem glühenden Eisen berührt, wobei es detonirt, kein Zeichen eines elektrischen Stroms giebt.

Berechnung des Resultats von eudiometrischen Versuchen.

Über die Berechnung des Resultats von eudiometrischen Versuchen mit gemischten Gasen hat Poggendorff*) mathematische Formeln geliefert, die für diesen Zweck grossen Werth haben. Es kann hier nicht der Zweck sein, über diese Formeln zu berichten, ich muss daher auf die Abhandlung hinweisen.

Atomgewichte.

Über die Atomgewichte der einfachen Körper sind mehrere Untersuchungen angegeben worden. Clarke**) hat die Umstände zu ermitteln gesucht, die auf das gewogene Resultat Einfluss haben können. Dahin gehört z. B. der ungleiche

*) Poggendorff's Ann. XLVI. pag. 622.

**) The Athenaeum. 1839. pag. 675.

Einfluss, welchen die Luft bei den Wägungen ausübt, z. B. die Verminderung in dem absoluten Gewicht, die, wenn Körper von ungleichem specif. Gewicht in der Luft gewogen werden, dadurch entsteht, dass der leichtere mehr von der Luft gehoben wird, als der schwerere. Aber dieser Fehler, der durch Rechnung beseitigt werden kann, fällt auf so entfernte Zahlen, dass er für schwerere Körper, z. B. für Blei und Bleioxyd, ohne Nachtheil vernachlässigt werden kann, weil die Zahl, worauf er fällt, doch nicht durch den Versuch genau bestimmt werden kann. Clarke hat ausserdem versucht, die Mittelzahl aus mehreren Versuchs-Methoden zu ziehen; er hat z. B. das Atomgewicht des Bleis aus, meistens von Anderen angestellten, Versuchen über die Zusammensetzung des Bleioxyds, des schwefelsauren Bleioxyds nud des salpetersauren Bleioxyds berechnet, und daraus die Atomgewichte des Bleis, Schwefels und Stickstoffs abgeleitet, und aus meinen Versuchen mit dem weinsauren und traubensauren Bleioxyd hat er das Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet. Folgende sind seine Zahlen, verglichen mit den gewöhnlichen:

	Maximdm	Medium	Minimum	Gewöhnliche Atomzahl
Blei . . .	1293,89	1293,27	1292,25	1294,489
Schwefel	200,77	200,09	199,45	201,165
Stickstoff	177,20	176,31	175,42	177,036
Kohlenstoff	75,92	75,26	75,28	76,438

Fownes*) hat das Atomgewicht des Kohlenstoffs aus den Analysen des Benzins, der Naphta, des Naphtalins und des Terpenthinöls herzuleiten

*) L. and E. Phil. Mag. XV. pag. 62.

gesucht, und ist dabei zu dem Resultat gekommen, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs 75,75 sei.

Phillips *) hat darzulegen gesucht, dass die Atomgewichte von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Chlor sich zu einander verhalten, wie 1, 8, 14, 16, und dass wenigstens diese drei letztern genaue Multipla von dem Äquivalent-Gewicht des Wasserstoffs seien.

Penny **) ist durch die Analyse des chlorsauren Kali's und durch die Verwandlung des Chlorkaliums mit Salpetersäure in Salpeter und Zurückführung desselben durch Salzsäure in Chlorkalium, unter Vergleichung der erhaltenen Gewichte, so wie durch Anstellung desselben Versuchs mit den Salzen von Natron und Silberoxyd, zu Zahlenresultaten gekommen, die so wenig von den gewöhnlich angenommenen Atomgewichten abweichen, dass ich die Anführung derselben für überflüssig halte. Das Resultat, was er aus seinen Versuchen eigentlich ziehen wollte, war, dass die Atomgewichte nicht genaue Multipla von dem des Wasserstoffs seien.

Chemische Verwandtschaft.

Gay-Lussac beabsichtigt in einer Reihe von Abhandlungen die chemischen Verwandtschaften in genauere Betrachtung zu ziehen. Von diesen ist bereits die erste erschienen ***), welche die *Cohaesion* zum Gegenstand hat. Er sucht darin zu beweisen, dass die Cohaesion bei doppelten Zersetzungen nicht die Rolle spiele, welche Berthollet ihr in seiner chemischen Statik beigelegt hat. Berthollet vermuthete nämlich, dass die

*) L. and E. Phil. Mag. XIV. pag. 359.

**) Daselbst XIV. pag. 219.

***) Ann. de Ch. et de Phys. LXII. pag. 407.

zu verdunsten, der Verwandtschaft desselben zu seinen Molekülen bedürfe, um in der Flüssigkeit verbreitet zu bleiben. Wenn die Löslichkeit nicht ohne eine solche Verwandtschaft erklärbar ist, die, gleichwie jede andere mit der Temperatur steigt und fällt, so ist diese Verwandtschaft ganz hinreichend, und die Gleichnisse mit Schmelzen oder Abdunsten sind zur Erlangung exacter Begriffe entbehrlich.

Gay-Lussac stellt sich vor, bei der Zusammenmischung mehrerer Salze, die sich einander zersetzen können, entstehe ein „véritable pêle-mêle entre les acides et le bases, c'est à dire que les acides se combinent indifferement avec les bases et reciproquement." Dem Gleichgewicht, welches dabei entsteht, giebt er den Namen *équipollence* oder indifference de permutation. Wenn von den neu gebildeten Verbindungen eine in Wasser unlöslich ist, so wird das Gleichgewicht gestört und die unlösliche abgeschieden. Eine unlösliche Verbindung kann nicht eher abgeschieden werden, als bis sie sich gebildet hat, auch kann die Wirkung der Cohaesion vor diesem Augenblick nicht stattfinden, woraus sich zeigt, dass die Cohaesion in diesem Falle ohne Wirkung und dass das Berthollet'sche Princip unrichtig ist.

Aber lassen wir Berthollet alle Gerechtigkeit wiederfahren. Seine Vorstellung, dass die Unlöslichkeit und Schwerlöslichkeit auf ungleichen Graden der Cohaesion beruhe, die durch das Lösungsmittel entweder nicht oder nur einem geringen Grade nach überwunden werden könnte, war allerdings keine richtige Hypothese; setzen wir aber, statt derselben, ungleiche Grade oder auf

keiner Verwandtschaft zwischen dem Lösungsmittel und dem festen Körper, und vertauschen wir den Ausdruck Cohaesion mit Unlöslichkeit und Schwerlöslichkeit, und vergleichen wir dann Berthollet's Darstellung von dem, was in einer gemischten Lösung von Salzen, die ihre Bestandtheile mit einander auswechseln, mit dem hier angeführten pêle-mêle und équipollence, so bezweifle ich nicht, dass die Vergleichung sehr zum Vortheil der Berthollet'schen Darstellung ausfallen werde.

Gay-Lussac redet dann von den Fällen, wo ein Niederschlag nicht sogleich erfolgt, welche er von der Langsamkeit oder Schwierigkeit in der Veränderung ableitet, wenn das Verwandtschafts-Übergewicht auf einer Seite gering ist, und giebt einige Beispiele, die beweisen, dass bei der Vermischung von mehreren Salzen Auswechslung stattfindet; ich führe sie nicht an, weil das Factum selbst schon so lange constatirt ist, dass neue Beweise dafür überflüssig sind.

Metalloide. Ausströmen des Wasserstoffgases, verglichen mit den von andern Gasen.

Osann*) hat vergleichende Versuche angestellt, über die Leichtigkeit, womit Wasserstoffgas und andere Gase durch eine Öffnung von bestimmtem Durchmesser ausströmen. Diess geschah mit 2 gleich grossen Glocken von Glas, versehen mit Hähnen, und Ausfliessen durch Messingscheiben, in welche gleich grosse Löcher gebohrt worden waren. Die Glocken, von welchen die eine das Wasserstoffgas enthielt, wurden in dasselbe Wasserbad bis an den Hahn gesenkt, die Zeit war für beide dieselbe. Durch Vergleichung des Zurückgebliebenen wurde erhalten, was in glei-

*) Journ. für pract. Chemie. XVIII. pag. 492.

cher Zeit ausgeströmt war. — Um diesen Versuchen völlige Genauigkeit zu geben, ist es jedoch erforderlich, dass die Ausströmung aus derselben Glocke und durch dieselbe Öffnung geschehe und dass die Vergleichung nach der Zeit, die zum Ausströmen desselben Volums unter bestimmten und gleichen Temperaturen und Druck nöthig ist, gemacht werde. So wie die Versuche nun angestellt wurden, geben sie folgende Resultate:

Wasserstoffgas	10,00
Sauerstoffgas	3,61
Kohlensäuregas	3,60
Ölbildendes Gas	3,85
Stickoxydgas	3,91
Schwefelwasserstoffgas	4,12
Stickgas	4,20

Diese relativen Mengen stehen in keinem Verhältniss zu dem specif. Gewicht der Gase.

Färbung der Wasserstoffgasflamme.

v. Bibra*) hat verschiedene Versuche über die Färbung der Wasserstoffgas-Flamme durch verschiedene in dieselbe gehaltene Salze angestellt. Kalisalze färben die Flamme schwach, aber deutlich violett, Natronsalze intensiv gelb, Barytsalze hellgrün, Strontiansalze höchst intensiv roth, Kalksalze rosenroth, Wismuth- und Quecksilbersalze bläulich, Kupfersalze grün, die Praeparate von Arsenik und Antimon weiss. Bleisalze geben keine Farbe. Die Angabe, dass Schwefelwasserstoffgas, entwickelt aus Schwefelstrontium mit Säuren, mit rother Farbe brennen solle, fand v. Bibra unrichtig.

Wasser.

Über den eigentlichen Entdecker der Zusam-

*) Journ. für pract. Chemie. XVI. pag 176.

mensetzung des Wassers ist eine Discussion entstanden, die für Freunde der Wissenschaft von hohem Interesse ist. Man hat im Allgemeinen diese wichtige Entdeckung theils Cavendish zugeschrieben, der über diesen Gegenstand eine lange Untersuchung machte, deren Resultate am 15. Januar 1784 der *Royal Society* mitgetheilt wurden und worin Cavendish dargelegt hatte, dass Sauerstoff seines Phlogistons beraubtes Wasser sei, theils Lavoisier, welcher zwei Monate vor Cavendish, im November 1783, der französischen Academie der Wissenschaften eine Abhandlung vorlegte, worin bewiesen wurde, dass das Wasser aus Sauerstoff und Wasserstoff besteht und erhalten wird, wenn Wasserstoffgas und Sauerstoffgas zu Wasser verbrennen, dessen Gewicht gleich gross sei mit dem der Gase. Ohne Zweifel hätte die Entdeckung mit allem Recht nur auf den Grund der Data dieser Abhandlungen Lavoisier zuerkannt werden müssen, wenn nicht Umstände, die ich weiter unten anführen werde, veranlasst hätten, ihm die Entdeckung abzusprechen, wenn auch die Erklärung im Geiste der von ihm begründeten Ansichten unbestreitbar ihm zukommt. Lord Brougham*) hat hierüber eine wichtige Untersuchung mitgetheilt, die ausweisen soll, dass keiner von diesen Chemikern der erste gewesen sei, der die Zusammensetzung des Wassers schriftlich dargelegt hat. Diese Ehre komme dem berühmten James Watt zu, der, obgleich wohlbekannt mit der Chemie, darüber nicht selbst Versuche anstellte, sondern nur die seiner Zeit-

*) Edinb. new. Phil. Journ. XXVII. pag. 316.

genossen aus einem klaren und richtigen Gesichtspunkte auffasste und beurtheilte. Die Geschichte von der Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers kann kurz in Folgendem zusammengefasst werden. Warltire theilte am 18. April 1781 in einem Briefe Priestley mit, dass er, gleichwie schon früher Priestley, bemerkt habe, dass, wenn brennbare Luft und atmosphärische Luft zusammen verbrannt würden, sich in dem vorher trocknen Gefäss ein Hauch von Feuchtigkeit zeige. Dieser Brief wurde von Priestley im zweiten Theile seiner „Experiences and Observations, relating to various branches of Natural-philosophy", der in demselben Jahre herauskam, publicirt. Dieses Factum hatte sowohl Priestley's als auch Cavendish's Aufmerksamkeit erregt, und beide fingen an, darüber Versuche anzustellen. Priestley theilte seine Resultate brieflich an Watt mit, ohne sie genügend erklären zu können. Watt begründete sie und antwortete am 26. April 1783 Folgendes, was ich mit seinen eignen Worten gebe: „Let us now consider what obviously happens in the case of the deflagration of the inflammable and the dephlogisticated air. These two kinds of air unite with violence, the become red hot, and, upon cooling, totally desappear. When the vessel is cooled, a quantity of water is found in it, equal to the weight of the air employed. This water is then the only remaining product of the process, and *water, light* and *heat* are all the products. Are we not then authorized to conclude, that water is composed of dephlogisticated air and phlogiston, deprived of their latent and elementary heat; that dephlogisticated or pure

air is composed of water deprived of its phlogiston and united to elementary heat and light; that de latter are contained in it in a latent state, so as not to be sensible to the thermometer or to the eye; and if light be only a modification of heat, or a circumstance attending it, or a component part of the inflammable air, then pure dephlogisticated air is composed of water, deprived of its phlogiston and united to elementary heat."

(Betrachten wir jetzt, was offenbar stattfindet, wenn brennbare Luft und reine (dephlogistisirte) Luft abbrennen. Die beiden Luftarten verbinden sich gewaltsam, es entsteht Rothhitze und nach der Abkühlung bleibt ein wenig Wasser übrig, von gleichem Gewicht mit dem der Luftarten. Dieses Wasser ist also alles was übrig bleibt, und *Wasser, Licht* und *Wärme* sind alles, was hervorgebracht wird. Sind wir nun nicht berechtigt, daraus zu schliessen, dass das Wasser aus reiner Luft und Phlogiston besteht, die ihrer gebundenen oder elementaren Wärme beraubt sind; dass reine Luft zusammengesetzt ist aus Wasser, das seines Phlogistons beraubt und mit elementarem Licht und Wärme verbunden ist; dass diese letzteren darin in gebundenem Zustande enthalten sind, unbemerkbar für das Thermometer und für das Auge; und, wenn Licht nichts anderes ist als eine Modification von Wärme, oder ein Umstand bei ihrer Entwickelung, oder ein Bestandtheil der brennbaren Luft, so muss die reine Luft wohl bestehen aus Wasser, das seines Phlogistons beraubt und mit elementarer Wärme verbunden ist?)

Diese Zeilen enthalten eine Ansicht über die

Natur des Wassers, die so ausgedrückt ist, wie sie damals in der Chemie gebraucht wurde, und die, wenn man sie nach der gegenwärtigen Art sich auszudrücken, verändern und daher reine Luft mit Sauerstoffgas und brennbare Luft und Phlogiston mit Wasserstoffgas übersetzen wollte, durch diese Übersetzung gerade das sein würde, was wir noch darüber glauben. Dieser Brief wurde an Sir Joseph Banks, den Präsidenten der *Royal Society*, zum Vorlesen in einer der nächsten Versammlungen übergeben; er blieb jedoch lange liegen und als darauf seine Vorlesung wieder in Erinnerung gebracht wurde, schlug Watt selbst vor, sie noch länger zu verschieben, um den Ausgang der Versuche, mit denen Priestley beschäftigt war, abzuwarten. Er wurde dann nicht eher vorgelesen, als bis sowohl Lavoisier's als auch Cavendish's Versuche bekannt geworden waren, worauf er auf Watt's Ersuchen am 22. April 1784 in der *Royal Society* vorgelesen und in den *Transactions* des Jahrs (T. LXXIV. p. 333) abgedruckt wurde. Es ist klar, dass Watt hier zu demselben Resultat wie Cavendish, aber schon 8 Monate früher, gelangt war; Cavendish hatte jedoch einen Schritt weiter gethan, indem er hinzufügte, dass die brennbare Luft nicht sowohl für Phlogiston, als vielmehr für phlogisticirtes Wasser zu halten sei.

Die Ansicht von beiden ist im Ganzen dieselbe, aber offenbar enthält doch die von Watt die Unklarheit, dass sie keine bestimmte Rechenschaft davon giebt, was aus dem Wasserstoff geworden ist. Dass Watt die brennbare Luft und das Phlogiston für einerlei hielt, hat er allerdings

erklärt (Phil. Trans. LXXIV. p. 331, in einer Note), aber da war schon Lavoisier's Erklärung publicirt und alles klar, und es handelte sich nun darum, dem französischen Chemiker die Priorität streitig zu machen. Aus allem diesen zieht Brougham den Schluss, dass Watt der sei, dem die Wissenschaft die erste Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers zu danken habe, ohne jedoch deshalb den Antheil, welchen Cavendish und Lavoisier daran haben, zu läugnen.

Diese interessante historische Untersuchung, welche einen schönen Beweis von dem Scharfsinn des verdienstvollen Watt's giebt, ist auch deswegen merkwürdig, dass sie für den unpartheiischen Forscher bestimmt darlegt, welchen Antheil Lavoisier an dieser Entdeckung hatte, und dass, wenn diese ihm auch nicht ausschliesslich zugeschrieben werden kann, sein Antheil daran doch viel grösser wird, als man ihm vorher hat gestatten wollen.

Betrachten wir einen Augenblick das Angeführte näher. Warltire hatte bemerkt, dass sich ein Glasgefäss mit Feuchtigkeit belegt, wenn man Luft und Wasserstoffgas darin explodiren lässt, aber er fügte in seinem Briefe an Priestley hinzu, dass er von diesem gelernt habe, dass sich die Verbrennung in Glas machen lasse, und dass er dasselbe bemerkt habe, wie vor ihm Priestley (*as you did*), dass nämlich Feuchtigkeit abgesetzt werde. Diese erste Grundbeobachtung gehört also Priestley an, der aber während seiner ganzen Lebzeit die hernach entwickelte Ansicht von der Zusammensetzung des Wassers bestritten hat. Watt fasste, früher als irgend ein Anderer, die

richtige Erklärung des Phänomens auf; er fand, dass durch die Vereinigung der Gase Wasser gebildet wurde, und sprach es, wahrscheinlich vermuthungsweise, aus, dass die Gewichte des Wassers und der Gase gleich seien. Er hielt Sauerstoffgas für dephlogistisirtes Wasser; aber bei seiner Erklärung sprach er sich nicht darüber aus, für was er den Wasserstoff ansah. Die Erklärung, die er von seiner Meinung gab, nachdem alles ins Klare gebracht war, kann nicht für etwas gelten. Denn, sobald alles bekannt ist, hat es keine Schwierigkeit, seine Worte so zu deuten, dass eine vorher unklare Ansicht als klar gewesen dargestellt wird. Cavendish, der schwerlich unbekannt gewesen sein konnte weder mit den Ansichten von Watt, noch mit denen von Lavoisier, erklärte, dass Sauerstoff dephlogistisirtes Wasser sei und gab dieser Ansicht den Vorzug, während er hinzufügte, dass es richtiger wäre, die brennbare Luft für phlogistisirtes Wasser, als für Phlogiston zu halten. Aber dieser Zusatz zeigt gerade, dass er keine deutliche Vorstellung von der Zusammensetzung des Wassers hatte; denn, wenn Sauerstoff Wasser ohne Phlogiston, und Wasserstoff Wasser mit dem Maximum von Phlogiston war, so hatten beide dasselbe wägbare Substrat. Lavoisier legte factisch dar, dass das Wasser aus zwei wägbaren Körpern, aus Sauerstoff und Wasserstoff, besteht, und dieses war Cavendish bekannt, als er seine Versuche vortrug. Man kann also mit vollem Recht und Billigkeit sagen, dass Watt und Cavendish sich dem Ziel genähert hatten, dass aber Lavoisier allein es getroffen hat.

In der Geschichte der Wissenschaft hat man sich sehr bemüht, Cavendish die Ehre der Entdeckung von der Zusammensetzung des Wassers zu vindiciren, und sein Verdienst darum ist sehr gross. Er hat gewiss alles selbst ausgeführt und gedacht, was er vorgetragen hat, unbekümmert was andere gethan und gedacht haben. Um aber seine Entdeckersehre zu bekräftigen, wollte man auch Lavoisier's Ehre herabsetzen. Man wollte ihn zu Cavendish's Plagiator machen. Lavoisier stellte einen Theil seiner Versuche im Juni 1783 in Gegenwart von Sir Charles Blagden an, einem nahen Freund von Cavendish, und Blagden gab hernach öffentlich an, dass er Cavendish's Resultate an Lavoisier mitgetheilt habe. Mag er wo möglich alles berichtet haben, was in der 2 Monate nach Lavoisier's Abhandlung vorgelesenen Arbeit von Cavendish enthalten war, so wäre Lavoisier dadurch in dasselbe Verhältniss zu Cavendish gekommen, in dem Watt zu Priestley stand; aber es würde seine Entdeckungsehre um kein Haar breit vermindert haben, denn Niemand hatte jemals vor ihm die Vermuthung, dass das Wasser aus zwei bestimmt verschiedenen, ponderabelen Körpern zusammengesetzt sei. Man hat gesagt, es sei nur die chemische Sprache, welche Watt's und Cavendish's Ansichten von denen von Lavoisier unterschieden, man brauche nur die Sprache der ersteren in die des letztern zu übersetzen, um eine und dieselbe Sache zu haben. So ist das Verhältniss nicht. Sie glaubten, dass Wasser, Sauerstoffgas und Wasserstoffgas von einem und demselben wägbaren Körper in un-

gleichem Zustande ausgemacht würden, Lavoisier zeigte, dass das Wasser aus zwei verschiedenen wägbaren Körpern zusammengesetzt ist, und *gerade darin liegt die Entdeckung* *).

Grösste Dichtigkeit des Wassers und der Lösungen in Wasser.

Despretz **) hat die Untersuchung über die grösste Dichtigkeit des Wassers und der Lösungen in Wasser, deren allgemeine Resultate im Jahresberichte 1839 S. 84 angeführt wurden, ausführlich mitgetheilt.

Sie enthält eine durch Versuche gemachte Bestimmung der Veränderungen in der Dichtigkeit des Wassers von $+4^0$ bis zum Kochpunkte, wonach dann eine Tabelle für jeden Grad von $+4^0$ bis $+100^0$ berechnet worden ist, aus welcher ich das Resultat für jeden 10ten Grad anführen will. Wird das Volum des Wassers bei $+4^0$ zu 1000 angenommen, so vermehrt es sich

bei $+10^0$	um	0,2684
20	—	1,79
30	—	4,33
40	—	7,73
50	—	12,05

*) Diese historische Untersuchung über die Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers ist durch eine Gedächtnissrede auf Watt, von Arago in der französischen Academie der Wissenschaften vorgetragen, hervorgerufen worden. Dem Lobredner gebührt es seinen Gegenstand in allem Glanze darzustellen. Dazu gehörte, Watt die Ehre der Entdeckung von der Zusammensetzung des Wassers zu geben. Arago übersetzte das Angeführte aus Watt's Briefe in die Sprache der antiphlogistischen Chemie, und in dieser Übersetzung ist Watt's Anspruch unbestreitbar. Aber der Lobredner muss sich streng an die Wahrheit halten, nicht mit unechten oder falschen Farben schmücken.

**) Ann. de Ch. et de Phys. LXX. pag. 1.

60 — 16,98
70 — 22,55
80 — 28,85
90 — 35,66
100 — 43,15.

Schwefel.

Ich erinnere an diesem Ort, in Betreff der Entdeckungen über den Schwefel, an die wichtigen Versuche von Frankenheim über die drei ungleichen Zustände des Schwefels, welche S. 8 angeführt sind.

Ausdehnung desselben im geschmolzenen Zustande.

Über die Ausdehnung des geschmolzenen Schwefels sind einige Versuche von Despretz*) angestellt worden. Aus Versuchen über die Ausdehnung der Körper durch Wärme hat man geschlossen, dass der Ausdehnungs-Coëfficient gasförmiger Körper constant sei, dass er aber bei festen und flüssigen Körpern mit der Temperatur steige. Despretz hat gefunden, dass die Ausdehnung des Schwefels davon eine bemerkenswerthe Ausnahme macht und dass der Coëfficient mit der Temperatur abnimmt, wie folgende Zahlen zeigen:

von 110° bis	130°	ist der	Coefficient	0,000622
—	150	—	—	582
—	200	—	—	454
—	250	—	—	428.

Ein Verhalten, welches mit dem von Frankenheim beobachteten sehr wohl übereinstimmt.

Gefällter Schwefel.

Heinrich Rose**) hat gezeigt, dass sich der gefällte Schwefel in der sogenannten *Lac sulphuris* in einem ganz anderen Zustande befindet, wie der, welchen man erhält, wenn die Lö-

*) Poggendorff's Ann. XLVI. pag. 134.

**) Daselbst XLVII. pag. 164.

sung eines unterschwefligsauren Salzes mit einer Säure behandelt wird. Bei der *Lac sulphuris* geschieht die Fällung aus einer Flüssigkeit, die Schwefelwasserstoff enthält, der bei der Fällung der unterschwefligsauren Salze aber ganz fehlt. Der erstere Niederschlag ist weiss, der letztere gelb. Der weisse giebt beim Schmelzen eine Portion Schwefelwasserstoff, der in einer Bleilösung aufgefangen werden kann, worin er einen reichlichen Niederschlag bildet. Der gelbe giebt, gleichwie gut gewaschene und getrocknete Schwefelblumen, entweder keine oder nur eine geringe Spur von Schwefelwasserstoff.

Schwefelregen.

Dulk*) hat angegeben, dass man in dem auf zwei Höfen aufgesammelten Wasser, welches während eines mit Donner begleiteten Regenschauers am 22. April 1836 bei Osterrode in Preussen herabfiel, ein gelbes Pulver gefunden habe, welches grob war, ungefähr wie kleine Hagelkörner bis zur Grösse von Erbsen, gleichsam Tropfen bildend, die halbdurchscheinend und so spröde waren, dass sie zwischen den Fingern zerdrückt werden konnten. Dieses Pulver wurde bei der Aufbewahrung gelber und härter, so dass es dann nicht mehr mit den Fingern zerdrückt werden konnte. Die Untersuchung ergab, dass es Schwefel war, von reinerer Beschaffenheit, als der, welcher im Handel vorkömmt. Auf Veranlassung von Dulk und Lange hat der Magistrat in Osterrode die Personen auf diesen Höfen endlich vernommen, um ins Klare zu bringen, was sie bekannt hatten. Bie Besitzer der Höfe und ihre

*) Brandes Archiv der Pharmacie. XIX. pag. 80.

Dienstleute erklärten, dass der Schwefel nicht vor dem Regenschauer dagewesen, sondern dass er erst nach demselben gefunden worden sei, theils auf den Höfen theils in dem Wasserabfluss, grösstentheils aber in daselbst aufgestellt gewesenen leeren Gefässen, welche bei einem Kaufmann aus hölzernen Tonnen, und bei einem Kupferschmidt aus verschiedenen kupfernen Kesseln bestanden.

Dieses Factum gehört in die Klasse der mit fremden Stoffen vermischten Regen, deren im Jahresberichte 1822 S. 91-93 erwähnt worden ist. Sie verdienen für eine zukünftige Erklärung aufgezeichnet zu werden.

Bildung der Schwefelsäure auf Kosten von Sauerstoffsalzen.

H. Rose*) hat gezeigt, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Lösungen von erhitzten Eisenoxydsalzen Schwefelsäure gebildet wird. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur dagegen entsteht keine Schwefelsäure. Ein Gemisch von chromsaurem Kali mit freier Säure z. B. Essigsäure, verhält sich eben so. Dagegen bildet sich Schwefelsäure, auch in der Kälte, wenn man Schwefelwasserstoffgas in die Lösung von jodsaurem oder bromsaurem Kali leitet, aber sie bildet sich weder in der Kälte noch in der Wärme, wenn jenes Gas in die Lösung von chlorsaurem oder überchlorsaurem Kali geleitet wird.

Bonjean**) hat bemerkt, dass sich in den Badezimmern zu Aix in Savoyen aus dem von dem Wasser ausströmenden Schwefelwasserstoff Schwefelsäure bildet, die sich an den Wänden absetzt und da ihre zerstörende Wirkung ausübt.

*) Poggendorff's Annal. XLVII. pag. 161.

**) Annal. der Pharmac. XXIX. pag. 112.

Die Temperatur des Wassers ist +35° und die der Luft in den Zimmern einige Grade darunter.

Schwefelsaures Stickoxyd.

Heinrich Rose*) hat uns mit einem früher nicht bekannt gewesenen sehr interessanten Körper, dem *schwefelsaurem Stickoxyd*, bekannt gemacht. Es wird erhalten, wenn man wasserfreie Schwefelsäure bei abgeschlossenem Zutritt der Luft und in sehr dünnen Schichten der Einwirkung von wasserfreiem Stickoxydgas aussetzt. Das Gas wird von der Säure eingesogen und es bildet damit einen harten farblosen, nicht rauchenden Körper. Es ist jedoch schwierig, die Säure damit völlig zu sättigen, weil die gebildete Verbindung den Zutritt des Gases zu der inneren Portion Säure verhindert. In höherer Temperatur schmilzt es und es kann dann unverändert sublimirt werden. (Dies möchte ein Mittel darbieten, dasselbe völlig gesättigt zu erhalten, wenn man nämlich die Sublimation in einer Atmosphäre von Stickoxydgas vornehmen würde). Die zur Verflüchtigung erforderliche Temperatur ist zu hoch, als dass sie die Bestimmung des specif. Gewichts desselben in Gasform gestattete. Es zerfliesst in der Luft; absorbirt Sauerstoff und enthält dann schwefelsaure salpetrige Säure. Wenn es frisch bereitet ist entwickelt luftfreies Wasser daraus Stickoxydgas in Menge, nach dem Zutritt der Luft entwickelt sie rothe Dämpfe, wenn sie mit vielem Wasser vermischt wird. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie in der Kälte ohne alle Veränderung und in grosser Menge aufgelöst. Die Lösung ist farblos und raucht nicht. Bei ih-

---

*) Poggendorff's Annal. XLVII. pag. 605.

rer Erhitzung entwickelt sich kein Stickoxydgas, das Liquidum wird gelb, nach dem Erkalten aber wieder farblos. Beim Vermischen mit Wasser entwickelt sich daraus Stickoxydgas. Eine Lösung von einem schwefelsauren Eisenoxydulsalz wird durch schwefelsaures Stickoxyd schwarz. Alkohol wird dadurch sogleich in salpetrigsaures Äthyloxyd verwandelt. Mit Äther entsteht keine solche Veränderung. Ammoniakgas wird von dem schwefelsauren Stickoxyd absorbirt, das Stickoxyd zersetzt sich dabei, während schwefelsaures Ammoniumoxyd entsteht. Die Verbindung besteht aus $\dot{N} + \dddot{S}$ oder $\ddot{\bar{N}}\dddot{S}^2$. Die analytischen Versuche schwankten um das theoretische Resultat.

Rose hält es für sehr wahrscheinlich, dass die zwischen der Salpetersäure und der salpetrigen Säure liegende Verbindung, $\ddddot{\bar{N}}$, welche man als $\dddot{\bar{N}} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$ betrachtet, auch $\dot{N} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$ oder $\ddot{\bar{N}} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}{}^2$ sein könne.

Phosphor. Wasserfreie Phosphorsäure.

Marchand *) hat eine Methode beschrieben, um wasserfreie Phosphorsäure leicht und in einiger Menge darzustellen. Man stellt auf eine sehr grosse Porcellanschale einen Porcellantiegel als Untersatz, legt auf diesen eine kleine Porcellanschale oder den umgekehrten Deckel des Tiegels, und auf diesen einige Stücke trocknen und reinen Phosphors. Dann stellt man über den Tiegel eine grosse tubulirte Glasglocke, in deren Tubulus mittelst eines Korks zwei an beiden Enden offene Glasröhren befestigt sind, wovon die eine weit und die andere enge ist. Das weite Rohr

*) Journ. für pract. Chemie. XVI. pag. 373.

reicht in der Glocke beinahe bis auf den Tiegel, aber aussen darf es nicht weit über den Kork hinaus gehen. Das enge Rohr befindet sich ausserhalb der Glocke und ist in einen Schenkel gebogen. Durch dieses wird durch Chlorcalcium oder Schwefelsäure getrocknetes Sauerstoffgas in die Glocke geleitet, und wenn die darin befindliche atmosphärische Luft durch Sauerstoffgas ziemlich genau ersetzt worden ist, führt man einen erhitzten Stahldraht durch das gerade weite Rohr, um damit den Phosphor zu entzünden, worauf man ihn sogleich wieder herauszieht. Wenn der Phosphor verbrannt ist, wirft man neue Phosphorstücke durch das weite Rohr, die sich sogleich entzünden. Wird die Glocke sehr heiss, so muss man mit dem Einwerfen des Phosphors warten, weil das Glas sonst leicht springt, und man fängt die Operation erst dann wieder an, wenn das Glas sich abgekühlt hat. Auf diese Weise kann man in kurzer Zeit $\frac{1}{4}$ Pfund Phosphor verbrennen, und man erhält mehr als $\frac{1}{2}$ Pfund wasserfreie Säure. Die Säure wird dann mit einem Löffel aus der Glocke herausgenommen, zusammengedrückt und schnell in ein luftdicht verschliessbares Gefäss gebracht. Der Versuch eignet sich sehr wohl, um in einer Vorlesung gezeigt zu werden.

Phosphor mit Salpetersäure.

Schönbein*) hat auf die Phänomene aufmerksam gemacht, welche stattfinden, wenn man Phosphorsäure aus Phosphor mit Salpetersäure darstellt. Die allgemeine Meinung ist gewesen, dass der Phosphor bei der Auflösung ganz einfach in Phosphorsäure übergehe und die Salpetersäure

*) Journ. für pract. Chemie. XVI, pag. 121.

zu Stickoxyd reducire. Schönbein hat gefunden, dass dieses nicht stattfindet, man mag die Salpetersäure im Überschuss anwenden oder nicht. Der Phosphor wird unter Entwickelung von Stickoxydgas aufgelöst, und man erhält eine farblose Flüssigkeit, die dann durch fortgesetzte Destillation concentrirt werden kann, ohne dass sich anfangs eine Veränderung bemerken lässt. Aber wenn ungefähr noch die Hälfte des anfänglichen Volums der Salpetersäure übrig ist, so beginnt aufs Neue eine heftige Entwickelung von Stickoxydgas, die Flüssigkeit wird gelb, sie ist aber nach dem Erkalten wieder farblos. Dies dauert beim fortgesetzten Erhitzen fort, am Ende wird auch selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt, das, wenn der Versuch in einem offenen Gefäss geschicht, sich entzündet, indem die Blasen auf der Oberfläche zerspringen. Wird die Erhitzung fortgesetzt, bis alle Gasentwickelung aufgehört hat, so verliert die Säure ihre gelbe Farbe, sie wird farblos und ist nun völlig in Phosphorsäure verwandelt.

Geschah der Versuch in einem offenen Gefäss, so zeigten sich während der Concentrirung bei der letzteren Gasentwickelung feste Körper, die wieder unter Gasentwickelung aufgelöst wurden. Der erste war schmutzig grün, der zuletzt entstandene gelbroth oder schwarzblau. Was diese Körper waren, wurde nicht untersucht. Schönbein schliesst aus diesen Versuchen, dass, wenn der Phosphor in Salpetersäure aufgelöst wird, sich anfangs nur salpetrige Säure bilde, weil, wenn diese Lösung in aufgelöstes Quecksilberchlorid getropft wird, Chlorür niederfällt. Die Entwickelung von Phos-

phorwasserstoffgas ist ebenfalls eine der phosphorigen Säure angehörige Eigenschaft. Die gelbe Farbe der heissen und gegen das Ende concentrirten Säure erklärt er aus einer Verbindung von phosphoriger Säure mit salpetriger Säure.

Buchner d. J.*) hat diese Versuche von Schönbein wiederholt und ist zu ganz gleichen Resultaten und Schlüssen gekommen. Aber er fand die abgeschiedenen festen Körper, deren Schönbein erwähnt, nicht. Zwar hatte er vorher einige Male die Abscheidung von schwarzen Flocken bei der Concentrirung beobachtet, aber er überzeugte sich, dass sie reducirtes Arsenik waren, von arsenikhaltigem Phosphor herrührend.

Es wäre zu wünschen gewesen, dass die genannten Chemiker die erste Auflösung des Phosphors in Salpetersäure mit Alkali gesättigt, die Phosphorsäure mit salpetersaurem Bleioxyd ausgefällt und sie aus diesem durch Schwefelwasserstoff wieder abgeschieden hätten, wobei es sich gezeigt haben würde, auf welcher Säurestufe der darin enthaltene Phosphor sich befunden hätte. Wahrscheinlich bildet sich dabei derselbe Oxydationsgrad, wie bei der Oxydirung des Phosphors in der Luft. — Was die gelbgefärbte, in der Kälte wieder farblos werdende Verbindung betrifft, so scheinen Rose's oben angeführte Versuche mit der Auflösung des schwefelsauren Stickoxyds in concentrirter Schwefelsäure die Lösung des Räthsels zu enthalten.

Phosphorwasserstoff und seine Verbindung mit Jodwasserstoffsäure.

Veranlasst durch Leverrier's Versuche über die Ursache der Selbstentzündlichkeit des Phos-

*) Buchner Repert. G. R. XXVI. pag. 215.

phorwasserstoffgases (Jahresbericht 1837 S. 76 hat H. Rose *) einige Betrachtungen über die Unwahrscheinlichkeit dieser Erklärung angestellt und hat dargelegt, dass richtig bereitetes Phosphorwasserstoffgas sowohl im Sonnenschein als auch im Dunkeln Jahre lang aufbewahrt werden kann, ohne dass es zersetzt wird und sich Phosphor daraus absetzt. Setzt sich Phosphor ab, so kömmt dies davon, dass das Gas verdunsteten freien Phosphor enthält, der sich jedoch, wenn man das Gas durch ein langes, mit Chlorcalcium gefülltes und künstlich abgekühltes Rohr leitet, schon in dem ersten Ende dieses Rohrs absetzt.

Gustav Rose hat die Form einiger grösseren Krystalle von jodwasserstoffsaurem Phosphorwasserstoff, die sich in dem Aufbewahrungs-Gefäss gebildet hatten, genauer untersucht und hat gefunden, dass sie nicht, wie man allgemein angegeben hat, Würfel sind, sondern quadratische Prismen, mit quer abgestumpften Endflächen. Dies zeigte sich dadurch, dass sich bei mehreren von diesen Krystallen an den Endkanten und Endecken Abstumpfungsflächen zeigten, die die Flächen eines Quadratoctaëders der ersten und eines Quadratoctaëders der zweiten Ordnung bezeichnen. Hierdurch, fügt H. Rose hinzu, zeigt es sich, dass sie nicht isomorph mit Salmiak sind, da sie keine Würfel sind, und dass sie es auch nicht sein können, da das Ammoniak aus 1 Vol. Stickstoff mit 3 Vol. Wasserstoff, das Phosphorwasserstoff aber aus 1 Vol. Phosphor mit 6 Vol. Wasserstoff besteht. Dieser Schluss, der sich auf die unmittel-

*) Poggendorff's Annal. XLVI. pag. 633.

bare Wägung des Phosphorgases gründet, kann jedoch wohl eben so wenig Vertrauen verdienen, wie der, welcher sich auf die unmittelbare Wägung des Schwefelgases gründet. Es ist also kein Beweis, dass die relativen Volumen im Phosphorwasserstoff und im Ammoniak nicht dieselben sind.

Phosphoroxyd.

Bekanntlich kann das Phosphoroxyd, welches durch einen Strom von Sauerstoffgas, auf Phosphor unter warmem Wasser geleitet, leicht dargestellt wird, schwerlich frei von mechanisch eingemischtem Phosphor sein. Bengiesser (Jahresbericht 1838 S. 85) behandelt es mit einem Gemisch von Schwefelsäure und einer Lösung von jodsaurem Natron. Böttger*) hat ein anderes Lösungsmittel für den Phosphor vorgeschlagen. Man vermischt das Oxyd mit Schwefelkohlenstoff, setzt ein gleiches Volum wasserfreien Alkohols hinzu, schüttelt das Gemisch eine Minute lang stark durch, lässt das Oxyd sich absetzen, giesst die Flüssigkeit ab, giesst neues Lösungsmittel darauf, schüttelt und lässt wieder absetzen. Jetzt wird das Oxyd auf ein Filtrum genommen, anfangs mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen und in der Luft oder besser im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Das trockne Oxyd ist rothbraun.

Leichte Bereitung der verdünnten Chlorsäure und Überchlorsäure.

O. Henry**) hat eine leichte und wenig kostbare Bereitungsmethode der Chlorsäure und Überchlorsäure in verdünntem Zustande angegeben, darin bestehend, dass man Fluorkieselzink darstellt, dasselbe zur Reinigung krystallisiren lässt,

*) Annal. der Pharmac. XXIX. pag. 82.

**) Daselbst. XXXI. pag. 347.

dann in sehr wenig Wasser auflöst und die Auflösung mit einer dem Zinksalze äquivalenten Menge von chlorsaurem oder von überchlorsaurem Kali kocht, bis die doppelte Zersetzung stattgefunden hat, wobei Fluorkieselkalium ungelöst zurückbleibt, während sich in der Flüssigkeit ein Zinksalz der darzustellenden Säure aufgelöst befindet. Diese Lösung wird abgeschieden und mit Barytwasser, das man in möglichst geringem Überschuss zusetzt, gefällt. Man hat dann das Barytsalz der Säure, was durch genaue Zersetzung mit Schwefelsäure die verdünnte Säure oder, nach der Abscheidung der überschüssigen Baryterde mit Kohlensäure, durch doppelte Zersetzung mit schwefelsauren Salzen andere Salze dieser Säuren liefert.

Unterchlorige Säure.

Millon[*]) hat die Existenz der unterchlorigen Säure und ihrer Salze abzusprechen versucht und an deren Stelle die Ansicht aufgestellt, dass sie Superoxyde seien, in welchen 1 Atom Sauerstoff durch 1 Doppelatom Chlor ersetzt wäre, z. B. $\dot{K}\mathrm{€l} = K + 2OCl$. Diese Ansicht, welche ich für ganz unannehmbar halte, würde dasselbe sein, wie wenn basische Chlorüre gewöhnliche Oxyde wären, in denen ein Theil des Sauerstoffs durch eine äquivalente Menge von Chlor ersetzt wäre. Sie gehört zu den Verbesserungen in der Behandlung der Theorie, welche sich auf die Dumas'sche Substitutions-Theorie in ihrer ausgedehnten Anwendung gründen.

In Betreff des unterchlorigsauren Natrons, dessen Zusammensetzung sich nicht in die Theorie fügen will, weil die Zusammensetzung des Natrium-

*) Annal. der Pharmac. XXXII. pag. 119.

superoxyds dafür einen zu geringen Sauerstoffgehalt giebt, fügt Millon hinzu: „dass das Superoxyd des Natriums, dessen Zusammensetzung von Thénard niemals bestimmt worden sei, von Berzelius in den Tabellen mit $\dddot{\overline{\text{Na}}}$ ausgedrückt werde, und dass also entweder die Theorie oder die Formel unrichtig wäre." Dass inzwischen Gay-Lussac und Thénard das Verhältniss zwischen dem Sauerstoff des Superoxyds und dem Sauerstoff des Natrons untersucht haben, davon kann man sich leicht in ihren *Recherches physico-chimiques T. I. p.* 150-154 überzeugen, so wie auch, dass sie diese relativen Quantitäten wie 2 : 3 gefunden haben. Ausserdem hat auch Davy dasselbe Resultat erhalten.

Millon führt an, dass Kali in der bleichenden Verbindung eine doppelt so grosse Quantität von Chlor aufnehme, wie das Natron, und dass nach seinen Versuchen das Natriumsuperoxyd aus $\ddot{\text{Na}}$ bestehe, wodurch die Theorie bestätigt werde. Es ist nichts angeführt worden, weder über die Bestimmungsmethode des Superoxyds noch über die Zusammensetzung der bleichenden Verbindung. Wenn Chemiker einen grösseren Werth darauf legen, mit neuen Theorien zu glänzen, als mit sicheren Thatsachen, so gebührt es sich die ersteren zu bezweifeln, bis die letzteren in ihren Einzelheiten vorgelegt sind und ihre Richtigkeit geprüft worden ist.

Nach späteren, auf anderem Wege erhaltenen Nachrichten sind Millon's Angaben von Gay-Lussac geprüft, und die daraus gezogenen Schlüsse unrichtig gefunden, die Existenz der

unterchlorigen Säure und ihr Bleichvermögen aber bewiesen worden. Wird Quecksilberoxyd in Chlorgas geworfen, so verliert dieses nach einiger Zeit seine Farbe und es verwandelt sich in ein Gas, welches aus 2 Vol. Chlor und 1 Vol. Sauerstoffgas besteht. Dieses Gas ist löslich in Wasser und die Lösung wirkt bleichend. Es verbindet sich mit Basen zu bleichenden Salzen.

Schwefelsaures Schwefelsuperchlorid.

Regnault*) hat einige Eigenschaften der von ihm entdeckten Verbindung, $S Cl^3 + 2 \ddot{S}$, angegeben, so wie sie durch einen lange fortgesetzten Einfluss des Sonnenlichts auf wasserfreie Gemische von schwefligsaurem Gas und Chlorgas hervorgebracht wird (Jahresbericht 1840 S. 198 die Note). Sie ist flüssig und wird von überschüssigem Chlor durch Destillation über Quecksilber gereinigt, wobei das zuerst Übergehende, welches ein wenig schweflige Säure enthält, besonders aufgefangen wird. Ihr specif. Gewicht ist 1,659 bei $+ 20^0$. Der Kochpunkt nahe $+ 77^0$, und das specif. Gewicht in Gasform = 4,665. Das berechnete ist = 4,6521. In Betreff des Geschmacks, Geruchs und der übrigen Eigenschaften der reinen Verbindung ist nichts angeführt.

H. Rose**) hat einige misglückte Versuche beschrieben, die von ihm hervorgebrachte Verbindung $= S Cl^3 + 5 \ddot{S}$ in die eben erwähnte zu verwandeln und zwar durch Destillation mit Chlornatrium, er hat ferner die im vorigen Jahresberichte angemerkten Versuche über ihr specif. Gewicht in Gasform mitgetheilt und eine Darstel-

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXXI. pag. 445.
**) Poggendorff's Annal. XLVI. pag. 167.

lungsmethode angegeben, die weit leichter als die zuerst angegebene ist. Diese besteht darin, dass man erst den Chlorschwefel mit der möglichst grössten Quantität von Chlor sättigt, ihn dann mit rauchender Schwefelsäure mischt und destillirt. Anfangs gehen schweflige Säure und wasserfreie Schwefelsäure über, dann destillirt die Verbindung ab, bis nur noch $\dot{H}\dddot{S}$ übrig ist. Das Destillat enthält $\dot{H}\dddot{S}$, wovon es durch vorsichtige Rectificationen gereinigt werden kann. Enthält der angewandte Chlorschwefel überflüssigen Schwefel, so wird dieser bei der Auflösung in der Schwefelsäure ausgefällt.

Jod. Jodsäure.

Rammelsberg *) hat untersucht, ob die krystallisirte Jodsäure wasserhaltig ist oder nicht. Der Versuch wurde auf die Weise gemacht, dass er ein bestimmtes Gewicht Jodsäure in Wasser auflöste und die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd fällte. Das Gewicht des Niederschlags entsprach wasserfreier Jodsäure, und wurde das Silbersalz durch erhöhte Temperatur in Jodsilber verwandelt, wobei ein möglicher Wassergehalt in dem Silbersalze nicht mehr angenommen werden konnte, so entsprach das Gewicht des erhaltenen Jodsilbers ebenfalls der wasserfreien Säure.

Schwefelsaures Schwefeljodid.

Lyon Playfair**) hat eine Bereitung von schwefelsaurem Schwefeljodid beschrieben. Es wurde auf die Weise erhalten, dass er Jod mit schwefligsaurem Bleioxyd destillirte, aber es enthielt dann Jod im Überschuss. Das destillirte Liquidum war dunkelroth. Es wurde nicht ver-

*) Poggendorff's Annal. XLVI. pag. 159.

**) Athenaeum, Sept. 1839. pag. 700.

sucht, dasselbe mit schwefligsaurem Gas zu sättigen, wiewohl es wahrscheinlich ist, dass man, nachdem man die erste Portion erhalten hat, sie beliebig vermehren kann, und zwar durch abwechselndes Einleiten von trocknem schwefligsauren Gas und Zusetzen von Jod. Statt dessen wurde eine gesättigte Auflösung von Jod in wasserfreiem Holzalkohol gemacht und in dieselbe schwefligsaures Gas geleitet bis zur völligen Sättigung. Nach Abdestillirung des Alkohols und Befreiung des Rückstandes von anhängendem Alkohol über Schwefelsäure, wurde ein ölartiges Liquidum von, wie sich Playfair ausdrückt, absoluter Reinheit erhalten. Es besitzt einen äusserst sauren Geschmack und bewirkt eine schwierig heilende Wunde, wenn es auf die Haut kömmt. Bei der Destillation mit Schwefel giebt es ein gelbes Liquidum, woraus sich der Schwefel wieder absetzt. Über Farbe, Geruch, specif. Gewicht, Kochpunkt, Verhalten zu Wasser u. s. w. ist kein Wort angeführt.

Kohle, Reduction derselben aus kohlensauren Salzen.

Als einen passenden Vorlesungs-Versuch, die Zusammensetzung der Kohlensäure zu zeigen, giebt Döbereiner *) folgendes Verfahren an: Man vermischt auf dem Boden eines an einem Ende verschlossenen Rohrs wasserfreien kohlensauren Kalk mit ein wenig Natrium und erhitzt mit einer Spirituslampe. Das Natrium verbrennt auf Kosten des Sauerstoffs der Kohlensäure mit Feuererscheinung, aber ohne Explosion. Nach dem Erkalten entwickelt sich ein wenig Wasserstoffgas, wenn man Wasser zusetzt, und Salzsäure löst dann die

*) Journ. für pract. Chemie. XVII. pag. 125.

Kalkerde auf mit Zurücklassung von fein zertheilter Kohle, die auf einem Filtrum gesammelt werden kann. — Der Versuch gelingt auch leicht mit wasserfreiem kohlensauren Natron und Kalium. Man scheidet dann die Kohle durch Auflösen der Masse in Wasser ab *).

Cyansäure und Knallsäure.

Den mehrfachen theoretischen Versuchen, den Unterschied zwischen Cyansäure und Knallsäure zu erklären, ist von Duflos **) ein neuer hinzugefügt worden. Das cyansaure Silberoxyd ist nach dieser Ansicht $\dot{A}g + \dot{C}y$, aber der elektronegative

*) Noch instructiver ist es, die Abscheidung der Kohle aus der Kohlensäure auf die Weise zu zeigen, dass man getrocknetes Kohlensäuregas durch eine an einer Glasröhre ausgeblasene Kugel leitet, worin sich ein Stück Kalium befindet, welches man mit einer Spirituslampe bis zur Entzündung erhitzt. Es verbrennt dann, unter Abscheidung der Kohle, lebhaft und mit rothem Feuer. Aber auch durch Phosphor lässt sich diese Zersetzung in einer Vorlesung zeigen. In das zugeschmolzene Ende einer etwa 18 Zoll langen Glasröhre, von der Art, wie sie zu organischen Analysen genommen werden, legt man eine kleine, trockne Phosphorstange und füllt ¾ der Röhre mit wasserfreiem, frisch erhitztem kohlensauren Natron an, in der Art jedoch, dass der ganzen Länge nach über dem Salz ein schmaler leerer Raum bleibt. Die Röhre wird dann in einem Röhrenofen bis zum Glühen erhitzt, so aber, dass anfangs das Ende mit dem Phosphor ausserhalb des Ofens bleibt. Wenn das Salz glüht, lässt man den Phosphor schmelzen und sich verflüchtigen. Indem sein Gas durch das Salz geht, sieht man ein Verbrennungsphänomen, ein Erglühen in dem Salz entstehen. Nach dem Erkalten findet man das Salz schwarz geworden von reducirter Kohle, die sich bei der Auflösung der Masse in Wasser in grosser Menge abscheidet. Hierbei bemerkt man stets eine Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas. W.

**) Archiv der Pharmac. XVIII. pag. 268.

Körper im Knallsilber ein Salzbilder, zusammengesetzt aus $C^2N^2O^2$, von ähnlicher Art wie das Schwefelcyan, worin 2 Atome Schwefel durch 2 Atome Sauerstoff ersetzt sind. Es wäre also ein Haloidsalz, das isomerisch ist mit einem Sauerstoffsalz. Hierbei kann nur erinnert werden, dass, wenn es sauerstoffhaltige Salzbilder giebt, alle Sauerstoffsalze Haloidsalze sind. Diese Erklärung hat unsere Begriffe von der inneren Verschiedenheit dieser Salze nicht klarer gemacht.

Cyanwasserstoffsäure. Cooper*) hat das specif. Lichtbrechungsvermögen der Cyanwasserstoffsäure bestimmt und es = 0,0035 gefunden. Nach einer achtjährigen (?) Aufbewahrung in einem wohl verschlossenem Gefäss wurde dieselbe Säure noch einmal untersucht, und ihr Brechungsvermögen unverändert gefunden.

Jodcyan. Wackenroder**) hat eine einfache Darstellungs-Methode des Jodcyans angegeben. Man vermischt z. B. 3 Grammen Quecksilbercyanid mit 1½ Gr. Jod sehr genau, bringt das Gemisch in ein am Ende zugeschmolzenes weiteres Glasrohr, drückt es darin fest, biegt das Rohr 2 bis 3 Zoll darüber in einen rechten Winkel und zieht das offene Ende in eine feine Spitze aus. Der Theil des Rohrs, in welchem sich das Gemisch befindet, wird nun bis an die Biegung in ein Bad von Chlorzink oder Öl gesetzt und dieses 2 Stunden lang in einer Temperatur von + 135° erhalten. Dabei sublimirt sich das Jodcyan in weissen Nadeln, die sich in dem Rohr ausserhalb des Bades

*) Poggendorff's Annal. XLVII. pag. 527.

**) Pharmac. Centralblatt 1839 S. 780.

absetzen. Die Spitze wird nun zugeschmolzen, das Rohr in der Biegung ausgezogen und zugeschmolzen, so dass man das Jodcyan zum vorkommenden Gebrauch verwahren kann.

Cyan, Zersetzung.

Marchand *) hat gezeigt, dass Cyan, wenn man damit Alkohol oder Äther, auch in völlig wasserfreiem Zustande, sättigt, allmälig zersetzt wird und gleichzeitig auch in diesen eine Zersetzung veranlasst, woraus Cyanwasserstoffsäure, der schwarze unlösliche Körper, Harnstoff u. s. w. hervorgehen. Man erkennt daraus, dass die Gegenwart von Wasser für die Metamorphosen des Cyans, die auch auf Kosten von Äther und Alkohol stattfinden, keine nothwendige Bedingung ist.

Chloride des Kohlenstoffs.

Regnault **) hat die Verbindungen des Chlors mit Kohlenstoff genauer untersucht. Er hat eine ganz neue entdeckt, die der Kohlensäure proportional ist $= C Cl^2$. Das *Kohlensuperchlorid* wird erhalten, wenn man Formylsuperchlorid $C^2 H^2 Cl^5$ durch Chlor zersetzt, wobei der Wasserstoff als Salzsäure weggeht und 2 Atome Chlor an dessen Stelle treten; man erhält aus 1 Atom Formylsuperchlorid 2 Atome Kohlensuperchlorid. Um diese Zersetzung, die schwierig geschieht, zu bewirken, soll man das Formylsuperchlorid in eine tubulirte Retorte giessen, die mit einer tubulirten Vorlage versehen ist, durch den Tubus einen Strom von trocknem Chlorgas in die Retorte leiten, das Formylsuperchlorid destilliren und das Destillat so oft in die Retorte zurückgiessen und in Chlorgas destilliren, als man während der Destillation noch Salzsäurebildung bemerkt. Wenn

*) Journ. für pract. Chemie. XVIII. pag. 104.
**) Ann. de Ch. et de Phys. LXXI. pag. 383.

dies nicht mehr stattfindet, schüttelt man das Destillat mit Quecksilber, bis der Geruch nach Chlor verschwunden ist, und rectificirt dasselbe. Das Kohlensuperchlorid ist ein farbloses Liquidum, riecht ähnlich dem Superchlorür. Specif. Gewicht = 1,599 (bei welcher Temperatur ist nicht angegeben). Kochpunkt + 78°. Specif. Gewicht in Gasform = 5,245. Es destillirt unverändert über. Es wird zersetzt, wenn man es dampfförmig durch ein glühendes Rohr leitet, es wird Chlor frei, während niedrigere Chlorverbindungsgrade, besonders Kohlenchlorür, CCl, entstehen. Es wird durch Destillation mit Kaliumsulfhydrat nicht zersetzt, auch nicht, wenn man seine Lösung in Alkohol mit Kalihydrat versetzt.

Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	7,86	1	7,95
Chlor	92,14	4	92,05.

In Gasform besteht es aus:

1 Vol. Kohlenstoffgas . = 0,8428
4 Vol. Chlorgas . . . . = 9,7620

$$= \frac{10,6048}{2} = 5,3024.$$

Die 5 einfachen Volumina haben sich also zu 2 condensirt.

Kohlensuperchlorür *), CCl^5, wird gebildet, wenn, wie wir im vorhergehenden Jahresberichte S. 568 gesehen haben, Formylsuperchlorür mit Chlor behandelt wird. Am leichtesten wird es jedoch gebildet, wenn man Äthylchlorürgas mit

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXXI. pag. 374.

einem Überschuss von Chlorgas in einem Glasballon dem unmittelbaren Sonnenlichte aussetzt, während man die Gase fortwährend in gehörigen Verhältnissen einleitet. Es ist zusammengesetzt aus 1 Vol. Kohlenstoffgas und 3 Vol. Chlorgas, verdichtet von 4 Vol. zu 1 Vol., mit einem specif. Gewicht von 8,1643. Regnault glaubt bei der Zersetzung des $C\,Cl^2$ in einem mit Glasstücken gefüllten glühenden Rohr ein Superchlorür hervorgebracht zu haben, das aus 1 Vol. Kohlenstoffgas und 3 Vol. Chlorgas bestehe, condensirt von 4 Vol. zu 2 Vol., mit einem specif. Gewicht von 4,082. Der Versuch war jedoch zu sehr im Kleinen angestellt worden, als dass er völlig zuverlässig wäre.

Kohlenchlorid *), C Cl, bereitet nach der von Faraday angegebenen Methode, kocht nicht, wie Faraday angiebt, dass es unter Wasser der Fall sei, bei + 71° bis + 77°, sondern erst bei + 102. Specif. Gewicht in Gasform nach dem Versuche = 5,82. Es besteht aus:

1 Vol. Kohlenstoffgas	= 0,8428
2 Vol. Chlorgas . . .	= 4,8810
Condensirt zu 1 Vol. Kohlenchlorid	= 5,7238.

Das Kohlenchlorid wird am leichtesten erhalten **), wenn man eine Lösung des Superchlorürs in Alkohol in eine Lösung von Kaliumsulfhydrat in Alkohol tropft; dabei entwickelt sich Schwefelwasserstoff, während Chlorkalium niederfällt. Aus der rückständigen Flüssigkeit wird das Kohlenchlorid durch Wasser ausgefällt. Schwefel-

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXX. pag. 104.

**) Daselbst LXXI. pag. 372.

kalium allein greift tiefer in die Zusammensetzung des Superchlorürs ein und giebt complexe Producte. Es hat ein specif. Gewicht von 1,6192 und kocht bei + 122°.

Kohlenchlorür, C Cl oder vielleicht richtiger €Cl, wird erhalten, wenn man das Superchlorür in Dampfform mehrere Male nach einander durch ein stark glühendes Rohr leitet, wobei es sich an den kälteren Theilen des Rohrs in Nadeln sublimirt, von denen es mit Äther abgelöst wird. Der Äther wird dann davon abgedunstet und der Rückstand umsublimirt. Zersetzt durch Erhitzung mit gebranntem Kalk gab es 73,89 Procent Chlor, entsprechend 1 Atom Kohlenstoff und einem einfachen Atom Chlor. Vorher ist es nur ein einziges Mal zufällig bei der Destillation des Scheidewassers erhalten worden, wo dann seine Zusammensetzung von Faraday und von Phillip's bestimmt wurde.

Producte von der Verbrennung der Kohle im Hohofen.

Bunsen*) hat eine Untersuchung angestellt über die Natur der Gase, welche bei der Verbrennung im Hohofen entwickelt werden, und über die Verschiedenheit derselben in ungleichen Tiefen, aus denen sie genommen wurden. Das Gas wurde nach folgender, vor Bunsen auch schon von Sefström angewandten, Methode gesammelt: Ein langes, am oberen Ende rechtwinklig gebogenes Rohr von Eisen wurde bis zu der bestimmten Tiefe in den Hohofen niedergesenkt. Durch dieses Rohr ging nun ein Theil des Gases, was dann an der Öffnung angezündet werden konnte. An die Öffnung des Rohrs wurde darauf ein an-

*) Poggendorff's Ann. XLVI. pag. 193.

derer Apparat angeschraubt, bestehend aus einer Reihe von weiten, aber an beiden Enden ausgezogenen Röhren, die mit kurzen Kautschuckröhren verbunden waren. Das erste Rohr, das weiteste und längste, war mit grobem Pulver von geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt und wurde auswendig künstlich abgekühlt. In diesem setzte sich das Wasser des Gases ab. Man liess das Gas lange durch diese Röhren strömen, damit in demselben nichts von der vorher darin enthaltenen atmosphärischen Luft zurückgeblieben sein konnte. Dann wurden sie an den ausgezogenen Enden zugeschmolzen und von einander getrennt. Diese mit Gas gefüllten, hermetisch verschlossenen Röhren waren nun transportabel, und das Gas konnte daraus in einem Quecksilber-Apparate in ein genau graduirtes Eudiometer geleitet werden. Das Kohlensäuregas liess man von Kalihydrat absorbiren, befestigt an einem feinen Stahldraht, der an der Stelle, wo sich das Kali befand, mit 4 rechtwinklig abstehenden Eisendrahtspitzen versehen war, um zu verhindern, dass das Kali nicht das Glas berühre und etwas davon daran haften bliebe. Die durch die Einwirkung des Kali's erfolgte Volum-Verminderung zeigte nach dem Herausziehen des Kali's den Kohlensäuregehalt. Dann wurde reines Sauerstoffgas, entwickelt aus chlorsaurem Kali, hineingeleitet, das Volum des Gemisches bestimmt, und dieses mittelst eines durch das Eudiometer geleiteten Funkens verbrannt. Die Volum-Veränderung wurde bemerkt, die gebildete Kohlensäure wieder mit Kali ausgezogen und ihr Volum bestimmt. Dabei wird nichts über die Correction für das Gas des neugebildeten Wassers, welches

zugleich von dem Kali absorbirt wurde, angeführt. Darauf wurde Phosphor hineingebracht, der auf ähnliche Weise an einem Stahldraht befestigt war, und darin verweilen gelassen, bis der überschüssige Sauerstoff davon aufgenommen worden war. Von dem übrig gebliebenen Volum des Gases wurde $\frac{1}{40}$ für darin verdunsteten Phosphor abgerechnet. Der Rückstand war Stickgas. Aus der Verminderung des Volums bei der Verpuffung und aus dem Volum des gebildeten Kohlensäuregases, verglichen mit dem Volum des bei der Verpuffung verbrauchten Sauerstoffgases, berechnet Bunsen dann, nach von ihm angegebenen Gleichungen, wie viel von den brennbaren Gasen Kohlenoxyd, reines Wasserstoffgas und Kohlenwasserstoff CH^4, gewesen ist.

Folgende sind die zusammengestellten Resultate der Zusammensetzung des Gases aus ungleicher Tiefe, von der Oberfläche der Kohlen an gerechnet:

Tiefe in Fussen	1	2	3	5	7	9½	13
Stickgas . . .	60,78	60,07	64,63	60,94	62,30	59,93	62,96
Kohlenoxydgas	26,29	25,31	27,94	32,59	32,23	28,57	30,61
Kohlensäuregas	8,74	11,17	3,32	3.49	4,67	7,56	5,95
Wasserstoffgas	1,96	1,41	2,30	2,32	0,38	1,40	0,24
Kohlenwasserstoffgas . . .	2,23	2,04	1,80	0,66	0,42	2,54	0,24.

Bei der Vergleichung dieser Versuche zeigt sich, dass die Kohlensäure in der Tiefe in grösserer Menge vorhanden ist, dann abnimmt und auf die letzten 2 Fuss schnell wieder zunimmt. Dieses Factum steht in völliger Übereinstimmung mit dem, was schon lange vorher Sefström gezeigt hat, dass nämlich hier das Eisenerz durch das Kohlenoxydgas reducirt wird, von dem also

ein Theil auf Kosten des Sauerstoffs des Erzes wieder in Kohlensäuregas verwandelt wird.

Bunsen glaubt, dass bei der Verbrennung im Hohofen nur Kohlenoxydgas hervorgebracht werde, und sucht dies dadurch zu bekräftigen, dass auch Phosphor und andere verbrennliche Körper niedrigere Oxydationsgrade hervorbringen, wenn sie in grösserer Menge vorhanden sind, als der Sauerstoff, welcher zu ihrer Verbrennung erforderlich ist. Dieser Schluss scheint nicht völlig richtig zu sein für den Vorgang im Hohofen. Ein Strom von atmosphärischer Luft wird durch die Form mit grosser Heftigkeit eingeführt, und die Kohle brennt da unter beständigem Wechsel der Luft, d. h. in einem stets neuen Luftstrom, wovon die Verbrennung zu Kohlensäuregas die Folge sein muss. Wenn dann dieses durch die Schicht von glühenden Kohlen, welche den Rest des Hohofens anfüllen, aufsteigt, so geschieht dasselbe, wie wenn man Kohlensäuregas durch ein mit Holzkohlen gefülltes glühendes Rohr leitet, das Kohlensäuregas wird nämlich grossentheils, aber nicht ganz, durch die glühenden Kohlen zu Kohlenoxydgas reducirt, dessen Menge bis zu einem gewissen Maximum zunimmt, das es nicht überschreitet, und trifft es dann auf nicht reducirtes Erz, so verwandelt sich ein Theil des Kohlenoxydgases wieder in Kohlensäuregas. Dies ist in der Kürze der Verlauf der Verbrennung der Kohle im Hohofen.

Der Gehalt von reinem Wasserstoffgas, welches in dem Gas enthalten ist, kann schwerlich eine andere Quelle haben, als den Wassergehalt der Luft, der durch die glühenden Kohlen reducirt

wird. Das Kohlenwasserstoffgas ist offenbar ein Product von unverkohlten Rückständen in der Kohle.

Verbrennung der Kohle in Wassergas.

Bunsen hat auch die Producte der Verbrennung der Kohle in Wassergas untersucht und dabei gefunden, dass eine, dem Ansehen nach sehr gute Meilerkohle, die vorher nicht besonders durchgeglüht wurde, 7½ Procent vom Volum des erhaltenen Gasgemisches an Kohlenwasserstoffgas, CH^4, hervorbrachte, aber davon nicht völlig ½ Procent, wenn die Kohle vorher gut durchgeglüht worden war. Das Product von dieser Verbrennung wurde analysirt und dabei der ganze Wasserstoffgehalt des Wassers als Wasserstoffgas gefunden, der halbe Sauerstoffgehalt hatte Kohlensäure gebildet und die andere Hälfte Kohlenoxyd, von dem also ein doppelt so grosses Volum als von der ersten erhalten wurde. Folgende sind die Zahlenresultate der Analyse:

Wasserstoffgas . .	56,21
Kohlenoxydgas . .	28,96
Kohlensäuregas . .	14,63
CH^2	0,19
	100,00

Darauf folgen Betrachtungen und Vorschläge über die Anwendung dieser brennbaren Gase als Brennmaterial für verschiedene metallurgische Processe, was ausser dem Bereiche dieses Jahresberichts liegt. Unter diesen Vorschlägen befindet sich auch der, dass man eine abgepasste Menge Wassergas in den Hohofen leiten soll, nicht durch die Form, sondern an einer anderen Stelle, um von der Temperatur-Erhöhung, die dadurch hervorgebracht wird, Vortheil zu ziehen. Aber dagegen kann

erinnert werden, dass, wenn Dulong's Versuche (Jahresb. 1840 S. 183) zuverlässig sind, was wohl schwerlich bezweifelt werden kann, dabei entweder kein Temperatur-Unterschied, oder selbst eine Erniedrigung derselben stattfinden müsste. Man würde ausserdem Kohle verlieren, die dann nicht mehr zur Form hinunter gelangt, und Wasserstoffgas gewinnen, welches unnütz weggeht.

Verbrennungs-Producte von verkohlten Steinkohlen.

Kersten *) hat, veranlasst durch diese Versuche, eine Analyse der Gase angestellt, die sich bilden, wenn man Coaks oder verkohlte Steinkohlen als Brennmaterial anwendet. Folgende sind davon die Resultate:

Stickgas	68,72
Kohlenoxydgas . . .	11,02
Kohlensäuregas . . .	13,10
Wasserstoffgas . . .	1,12
Kohlenwasserstoffgas	2,91
Schwefligsaures Gas	3,13
	100,00

Hieraus folgt also, dass hier weit weniger Kohlenoxydgas gebildet wird, aber dies ist eine offenbare Folge von der ungleichen Höhe der angewandten Öfen, die bei den Metall-Schmelzungen mit Coaks viel niedriger sind, als Hohöfen, so dass hier das Kohlensäuregas keinen so langen Weg durch die glühenden Kohlen zu machen hat, wie in den gewöhnlichen Hohöfen.

Geschmolzene Kieselsäure.

Gaudin **) hat Kieselsäure geschmolzen und die Eigenschaften derselben sowohl während des Schmelzens als auch nach ihrem Erkalten unter-

*) Privatim mitgetheilt.

**) Comptes Rendus. 1839. 1 Sem. pag. 678 und 711.

sucht. Das Schmelzen geschah mit dem Sauerstoff-Wasserstoffgas-Gebläse. Die geschmolzene Kieselsäure, welche von einem Stück eines klaren Bergkrystalls genommen war, fliesst immer sehr schwierig, ganz so wie Glas und fängt bei einer, ein wenig über ihren Schmelzpunkt erhöhten Temperatur an sich zu verflüchtigen, in Gestalt eines feinen Rauchs, der auf einem nahe darüber gehaltenen Stück Quarzkrystall condensirt werden kann. Sie erstarrt klar und durchsichtig wie Glas, und die erstarrte scheint den Einfluss auf die Polarisation des Lichts, welchen die Krystalle besitzen, verloren zu haben. Gaudin verglich die geschmolzene Kieselsäure mit geschmolzener Thonerde, und fand, dass diese dünnflüssig schmilzt, aber nicht glasig, wie die Kieselsäure. Durch diese Eigenschaft, dickflüssig zu sein, lässt sich die Kieselsäure in Fäden ziehen. Gaudin legte der Academie der Wissenschaften in Paris mehrere Fuss lange Fäden von verschiedener Dicke vor. Diese Fäden haben viele Elasticität, die feineren lassen sich um den Finger wickeln ohne zu brechen, und sie erhalten diese Eigenschaft im hohen Grade, wenn sie weissglühend schnell in kaltem Wasser abgekühlt werden. Dagegen werden sie voller Risse und zerspringen, wenn man sie in einem Platinrohr glüht und dieses dann in Wasser abkühlt. Ein geschmolzener Tropfen Kieselsäure bewirkt, wenn man ihn schnell in Wasser fallen lässt, starkes Zischen durch seine Hitze, aber er bleibt klar und weit entfernt spröde zu werden, wie die bekannten Glastropfen, besitzt er dann einen solchen Zusammenhang, dass er durch ei-

nen starken Hammerschlag auf einem Amboss von Stahl eher Eindrücke macht als zerspringt und, zerspringt er dabei, so geschieht dieses in grössere Stücke mit äusserst glänzenden Bruchflächen. Diese Kugeln von geschmolzener Kieselsäure können zu Microscopen, besonders unter Einfassung als periscopische, angewandt werden. Die Kieselfäden dürften zu mehreren chemischen und physikalischen Endzwecken vortheilhafte Anwendung finden können; in welcher Beziehung sie Gaudin zu prüfen beabsichtigt. Nach dem Reiben sind sie äusserst elektrisch. Die Ursache der Zähflüssigkeit der Kieselsäure erklärt Gaudin daraus dass man sie nicht so stark erhitzen könne, um dünnflüssig zu werden, weil sie sich verflüchtigt und sich dadurch immer bei derselben Temperatur erhält. Die Silicate haben inzwischen dieselbe Dickflüssigkeit, wie die Kieselsäure, und hier kann wohl nicht von Kochen die Rede sein wie bei der Kieselsäure allein.

Metalle im Allgemeinen. Werden Metalle in niedriger Temperatur stärker magnetisch?

Berthier hatte vor einiger Zeit angegeben, dass Mangan, welches bei gewöhnlicher Lufttemperatur wenig magnetisch war, bei künstlicher Abkühlung sehr stark magnetisch werde. Hierdurch wurde Faraday*) veranlasst, mit einer Menge von Körpern bei der Temperatur von —80°, die durch Verdunstung einer Lösung von fester Kohlensäure in Äther entsteht, Versuche anzustellen. Zu den Versuchen dienten Metalle und deren Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel, Säuren u. s. w. Alle seine Versuche gaben ein negatives Resultat. Das Mangan, welches bei

*) Poggendorff's Annal. XLVI. pag. 218.

gewöhnlicher Lufttemperatur schwach magnetisch war, was er einem Eisengehalt zuschreibt, der auch bei einer sorgfältigen Untersuchung darin entdeckt wurde, wurde bei — 80° nicht stärker magnetisch. Osmium-Iridium und Krystalle von Titan, die aus demselben Grunde schwach magnetisch waren, wurden es nicht im höheren Grade bei dieser niedrigen Temperatur. *Reines* Kobalt, fügt er hinzu, zeigte nicht die geringste Spur von Magnetismus. Unter reinem Kobalt muss hier ein zwar eisenfreies aber nicht arsenikfreies Kobalt verstanden werden, weil bekanntlich das Kobalt in eisenfreiem Zustande magnetisch ist, aber diese Eigenschaft durch einen geringen Arsenikgehalt verliert.

Darstellungs-Methode von Verbindungen von 1 Atom Metall und 1 Atom Kohlenstoff.

Brown *) hat eine Darstellungs-Methode von Verbindungen von 1 Atom Metall und 1 Atom Kohlenstoff gefunden, darin bestehend, dass man das Sulfocyanür des Metalls in einem Destillationsgefäss bei Abschluss der Luft erhitzt. Die Sulfocyanüre liefern dabei Stickgas und Schwefelkohlenstoff und lassen das Radical mit Kohle verbunden zurück, nach folgendem Schema, worin R das Radical bedeutet:

Von 1 Atom Sulfocyanür $= R + 2C + 2N + 2S$
gehen ab 2N und CS^2 $= C + 2N + 2S$
bleibt $= R + C$.

Geschieht die Zersetzung schnell und bei einer viel höheren Temperatur, als dazu nöthig ist, so ist das zurückbleibende Kohlenmetall pulverförmig, dunkel gefärbt, unschmelzbar und unlöslich (ob darunter verstanden ist in Wasser oder

*) Journ. für pract. Chemie. XVII. pag. 192.

in Säuren, ist nicht angeführt worden). In der Luft lassen sich diese Kohlenmetalle entzünden und werden dabei metallisch, ausgenommen Kohleneisen und Kohlenmangan, welche dabei zu kohlensauren Salzen (?) verbrennen. Geschieht aber die Zersetzung bei einer sehr niedrigen Temperatur, die gerade zur Zersetzung des Sulfocyanürs hinreicht, wobei diese folglich langsam vor sich geht, so krystallisirt das neugebildete Kohlenmetall in kleinen glänzenden, durchscheinenden, farblosen octaëdrischen Körnern, die so hart sind, dass sie Glas ritzen und in dieser Beziehung den Edelsteinen ähnlich sind. Das Eisen soll besonders grosse Krystalle liefern. — Welches Vertrauen man dieser Angabe, die, wenn sie richtig wäre, das grösste Interesse haben würde, schenken kann, ist schwer zu sagen, da ihr Verfasser ein nicht sehr aufmerksamer Beobachter zu sein scheint, indem er Kohleneisen und Kohlenmangan zu kohlensauren Salzen verglimmen lässt.

Elektropositive Metalle. Schwefelnatrium.

Kircher *) giebt an, dass grobes Pulver von Natronhydrat, einem trocknen Strom von Schwefelwasserstoff ausgesetzt, unter starker Wärmeentwickelung zersetzt wird, dass die Temperatur viel über + 100° steigt, Wasser ausgetrieben und die Masse roth wird. Diese Farbe gehört dem ersten Schwefelnatrium, Na S, an. Nachdem die Masse völlig fleischroth geworden und die Temperatur bedeutend wieder gefallen ist, wird die Masse in wenigem gekochten und noch heissen Wasser in einem Gefäss bei Luftabschluss aufgelöst, worauf sie beim Erkalten

*) Annal. der Pharmac. XXXI. pag. 341.

in farblosen Octaëdern anschiesst. Diese wurden analysirt, ihr Wassergehalt durch Erhitzen mit Bleioxyd, der Schwefelgehalt durch Fällung mit Bleisalzen und der Natrongehalt durch Verwandlung in schwefelsaures Natron bestimmt. Diese Analyse gab:

	Gefunden 1.	Gefunden 2.	Atome	Berechnet.
Schwefel . . .	13,920	13,786	1	13,37
Natrium . . .	19,496	19,120	1	19,34
Wasser . . .	67,120	—	9	67,29.

Künstlicher Rubin.

Böttger*) hat Gaudin's Versuch, durch Schmelzen der Thonerde mit einer Spur von zweifach-chromsaurem Kali künstlichen Rubin hervorzubringen (Jahresb. 1839 S. 131), wiederholt. Er glückt gut und leicht auf die Weise, dass man mit Thonerde und einer für die gewünschte Tiefe der Farbe geeigneten Quantität von der Auflösung des chromsauren Salzes einen Teig macht, diesen trocknet und die dabei entstehenden Risse mit neuem Teig zuklebt, so dass man zuletzt einen zusammenhängenden Kuchen bekömmt, der mit einer Zange gefasst werden kann und dessen Kante in den heissesten Theil der Flamme gehalten wird. Er schmilzt in wenig Minuten zu Tropfen, die alle Eigenschaften des Rubins besitzen. Auch hat Elsner**) dasselbe Resultat erhalten. Nach Gaudin's Versuchen ist die geschmolzene Thonerde nicht glasartig, wie die Kieselsäure, sondern sie besitzt eine innere krystallinische Textur, die beim langsamen Erkalten

*) Annal. der Pharmac. XXIX. pag. 85.

**) Journ. für pract. Chemie. XVII. pag 175.

kleinere Perlen auch Facetten auf der Oberfläche bildet.

Zirkonerde.

Wöhler*) hat eine leichte Methode angegeben, um aus Zirkonen die Zirkonerde darzustellen. Man reibt sie zu feinem Pulver, mischt dieses mit Kohlenpulver und glüht das Gemisch stark in einem Strom von Chlorgas. — Dabei bildet sich Chlorzirkonium, welches sublimirt, und Chlorkiesel, der mit dem Chlorgas weggeht. Das Sublimat wird in Wasser aufgelöst und die Lösung mit Ammoniak gefällt.

Zink. Ungleiche Wirkung von Säuren darauf, nach der Ungleichheit der Form und der Gefässe.

Van der Vliet**) hat einige Versuche über die ungleiche Schnelligkeit angestellt, mit der Zink von verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird, je nach der Ungleichheit der äusseren Form und der Gefässe. Er wandte ein Parallelepiped, einen Würfel und eine Kugel an. Von diesen wurde im Glas der Würfel, nach gleicher Oberfläche, am schnellsten und die Kugel am langsamsten aufgelöst. Das Parallelepiped stand in der Mitte. Die Gasentwickelung geschah reichlich von den entgegengesetzten schmalen Seiten, unbedeutender von den breiten. Die frische, oberste Metallfläche wurde schwierig aufgelöst und erst nachdem eine gewisse Quantität davon weggenommen war, wurde die Lösung lebhafter. Van der Vliet mass die Unterschiede alle 5 Minuten. In einem Metallgefäss wurden sie alle drei gleich und rascher aufgelöst und die Isolirung des Gefässes bewirkte dabei keinen Unterschied.

*) Annal. der Pharmac. XXXI. pag. 122.

**) Poggendorff's Annal. XLVIII. pag. 315.

Zinkoxysulfur. **Breithaupt***) hat bemerkt, dass Zinkoxyd und Schwefelzink gleiche Krystallform haben, so wie auch dass das Oxysulfuretum, welches zuweilen als Hüttenproduct krystallisirt erhalten wird, mit ihnen isomorph ist.

Eisen. Suboxyd desselben. **Marchand****) hat ein Suboxyd vom Eisen entdeckt, welches gebildet wird, wenn man Eisendraht in der Flamme des Knallgas-Gebläses schmilzt. Mit dem Hammer lässt es sich ausplatten, wenn es in Kugeln ist, aber es kann pulverisirt werden, wenn es dünne Splitter bildet. Es löst sich schwierig, aber unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Salzsäure und giebt dabei Eisenchlorür. Es wurden sowohl pulverisirte Splitter als auch eine halbgeschmeidige Kugel analysirt, die erstere durch Reduction in Wasserstoffgas, die letztere durch Auflösung in Salpetersäure und Ausfällung des Oxyds. Der erstere Versuch gab 6,79 Sauerstoff und der letztere 93,2 Procent Eisen. Ein Eisenoxyd von Fe^4O besteht nach der Rechnung aus 93,14 Eisen und 6,86 Sauerstoff.

Kobalt- und Nickel-Amalgam. **Damour*****) hat gezeigt, dass Amalgame von Nickel und Kobalt erhalten werden können, wenn man die sauren Lösungen der Chlorüre von diesen Metallen mit kaustischem Ammoniak vermischt, und mit diesem Gemisch ein Amalgam von 1 Th. Zink und 6 Th. Quecksilber in einem vor Zutritt der Luft geschützten Gefäss übergiesst. Das Zink fällt allmälig die aufgelösten Metalle aus, wobei sich zugleich ein wenig Wasserstoffgas entwickelt.

*) Journ. für prakt. Chemie XVI. pag. 477.

**) Daselbst. XVIII. pag. 184.

***) Poggendorff's Annal. XLVII. pag. 508.

Die Lösung wird mehrere Male erneuert, bis alle Gasentwickelung aufgehört hat. Das Metall hat dann ein hartes Amalgam gebildet, welches zu Pulver gerieben und dann eine kurze Weile kochend mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wird, um den letzten Rückhalt von Zink daraus auszuziehen. Darauf wird es gewaschen und getrocknet. Das Nickelamalgam ist magnetisch. Beide oxydiren sich allmälig in der Luft. Die Lösungen von Chrom, Uran, Mangan und Eisen werden durch Zinkamalgam zersetzt, aber ohne dass sich ein Amalgam derselben bildet.

Bereitung des Zinnoxyduls.

Böttger*) giebt folgende leichte Bereitungsmethode des Zinnoxyduls an: 4 Theile krystallisirten Zinnchlorürs und 7 Theile krystallisirten kohlensauren Natrons werden in einer Porcellanschale zusammengerieben. Sie fangen dabei an zu schmelzen und am Ende ganz flüssig zu werden. Dann wird die Schale auf einer warmen Sandkapelle oder über einer Spirituslampe erhitzt, bis die Masse, welche beständig umgerührt werden muss, überall schwarzblau geworden ist. Dann bringt man sie auf ein Filtrum und wäscht sie mit kochendem Wasser, bis das durchgehende frei von Kochsalz ist, worauf man sie ausbreitet und in einer Temperatur von + 70° trocknet.

Silberoxydul.

Wöhler**) hat eine schon längst vermuthete niedrigere Oxydationsstufe des Silbers, ein Silberoxydul, entdeckt, zusammengesetzt aus 2 Atomen Metall und 1 Atom Sauerstoff $= \dot{\mathrm{Ag}}$. Es ist zugleich eine Salzbasis.

*) Annal. der Pharmac. XXIX. pag. 87.

**) Poggendorff's Annal. XLVI. pag. 629.

Um die vor einiger Zeit in Anregung gebrachte Frage über die Zusammensetzung der Honigsteinsäure aufzuklären, versuchte Wöhler honigsteinsaures Silberoxyd bei + 100° in einem Strom von Wasserstoffgas zu erhitzen und fand, dass das Salz dabei seine Farbe veränderte, schwarz wurde, ein wenig Wasser bildete, und dabei einen Gewichtsverlust erlitt, der der Hälfte des Sauerstoffs im Silberoxyd entsprach. Die schwarze Masse löste sich mit intensiv rothgelber Farbe in Wasser, die Lösung war stark sauer. Nach einiger Zeit setzte sich daraus ein spiegelnder Überzug von Silber auf das Glas ab, während sich eine ungefärbte Lösung von zweifach honigsteinsaurem Silberoxyd bildete. Dieses Verhalten deutete auf die Bildung eines Silberoxydulsalzes. Der Versuch wurde mit citronensaurem Silberoxyd wiederholt, die Hälfte des Sauerstoffs in dem Oxyd, verwandelte sich durch das Wasserstoffgas in Wasser und es blieb ein dunkelbraunes Salz zurück. Darauf gegossenes Wasser löste freie Citronensäure auf und als diese Lösung auf einem Filtrum abgelaufen war, blieb ein schwarzbraunes Pulver zurück, das in neu aufgegossenem Wasser mit Portweinfarbe sich aufzulösen anfing. Das Salz ist jedoch sehr schwerlöslich, so dass nach dem Waschen ein grosser Theil übrig bleibt. Getrocknet ist es schwarz und besteht aus $\dot{A}gC^4\bar{H}^4O^4$.

Die Lösung des Salzes in Wasser ist tief dunkelroth, sie zersetzt sich beim Kochen, schillert dabei in Gelbgrün und Blau, setzt dann metallisches Silber ab und wird farblos. Von Ammoniak wird es mit einer sehr intensiv rothgelben Farbe aufgelöst. Erhitzt, verpufft es schwach und lässt

nach dem Verbrennen metallisches Silber zurück. Aus der Lösung in Wasser fällt kaustisches Alkali das Oxydul in Gestalt eines schwarzen schweren Pulvers. Man erhält es auch aus dem ungelösten Salz durch Behandlung mit Kalihydrat. Das Oxydul ist nach dem Trocknen schwarz, giebt beim Druck mit einem harten polirten Körper einen schwarz glänzenden Strich. Beim Erhitzen giebt es Sauerstoffgas und lässt metallisches Silber zurück. Mit Salzsäure bildet es Silberchlorür von brauner Farbe, was auch in käsigen braunen Flocken gefällt wird, wenn man die Lösung der Salze des Oxyduls mit Salzsäure vermischt. Durch Erhitzung verwandelt es sich leicht in ein Gemisch von Silber und Chlorid. Stärkere Säuren, sowie auch Ammoniak verwandeln das Oxydul in Oxyd und reducirtes Silber. Bernsteinsaures Silberoxyd giebt bei gleicher Behandlung ein citrongelbes Oxydulsalz, aber dies ist nach dem Auswaschen der Hälfte der Säure in Wasser unlöslich. Oxalsaures Silberoxyd wird ebenfalls, wiewohl nicht vollständig, in Oxydulsalz verwandelt. Ungefähr bei + 140° explodirt es. Reines Silberoxyd wird durch Wasserstoffgas bei + 100° zu Metall reducirt.

Platinirung.

Melly*) hat gezeigt, dass man verschiedene Metalle auf nassem Wege mit Platin überziehen kann. Es geschieht auf die Weise, dass man Platinerz (man braucht nicht reines Platin anzuwenden) in Königswasser auflöst, die freie Säure noch heiss grösstentheils mit kohlensaurem Natron sättigt und darauf während des Kochens eine sehr verdünnte Lösung desselben Salzes tropfen-

*) Journ. für prakt. Chemie. XVI. pag. 232.

weise zusetzt, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt. Dann wird sie mit Wasser verdünnt, bis sie nur noch eine blasse orangegelbe Farbe hat, wozu ungefähr das 10fache Volum der ersteren Flüssigkeit erforderlich ist. Sie wird nun auf + 50° bis + 60° erwärmt und die polirten Metallstücke in dieselbe eingesenkt, worauf sie nach einigen Sekunden platinirt sind. Man nimmt sie heraus, spült sie mit Wasser ab, trocknet und reibt sie mit Leder. Hat die Flüssigkeit schon lange zur Platinirung gedient, so ist dazu längere Zeit erforderlich; aber auf jeden Fall hat man genau zu beachten, dass das Metall nicht zu lange darin verweile, weil der Überzug sonst pulverförmig wird und abfällt. Messing wird am leichtesten von allen platinirt, dann folgen Kupfer, Stahl und Argentan. Zu chemischen Zwecken kann diese Platinirung nicht gebraucht werden, weil sie zu dünn ist und nicht so undurchdringlich, als er erforderlich ist. Aber bei physikalischen Instrumenten, besonders bei graduirten Messingplatten, muss sie einen grossen Vorzug vor der Versilberung besitzen, weil das Platin nicht gelb wird, wie das Silber, und weil der Überzug so äusserst leicht angebracht werden kann und so wenig kostet.

Es glückte auch, Platinplatten durch Druck auf Kupfer zu befestigen und eine Art Platin-Platirung hervorzubringen, die zu Gefässen gebraucht werden kann. Der Überzug mit Platinamalgam gab kein anwendbares Resultat.

Kohlenstoff-Platin.

Zeise hat eine Verbindung von Kohlenstoff mit Platin entdeckt, die bei der trocknen Destillation von Önyloxyd-Platinchlorür erhalten wird,

wenn man den Rückstand völlig ausglüht. Sie enthält 11,12 Procent Kohlenstoff, bildet ein schwarzes, nicht metallisches Pulver, das aus PtC^2 besteht. (Siehe weiter unten die Producte der trocknen Destillation).

Elektronegative Metalle. Arseniksäure und schweflige Säure.

Wöhler*) hat gezeigt, dass die Arseniksäure in Auflösung durch schweflige Säure zu arseniger Säure reducirt wird. Es geschieht in der Kälte langsam und die arsenige Säure schiesst dabei in grossen Krystallen an, die auf diese Weise leichter als auf irgend eine andere Weise erhalten werden können. Ist es Aufgabe, Arsenik durch Schwefelwasserstoff in Flüssigkeiten zu entdecken, in welchen Arseniksäure enthalten sein kann, so vermischt man sie am besten zuerst mit in Wasser aufgelöster schwefliger Säure, kocht dann den Überschuss von dieser wieder weg, bevor man Schwefelwasserstoff in dieselben leitet, durch welchen dann Schwefelarsenik mit Leichtigkeit ausgefällt wird. — Bekanntlich widersteht eine geringe Quantität von Arseniksäure in einer Flüssigkeit hartnäckig der Zersetzung durch Schwefelwasserstoff.

Antimon.

Capitaine**) hat verschiedene Bemerkungen über das Antimon und seine Verbindungs-Verhältnisse mitgetheilt.

Metallisches Antimon, welches in seinem reinen Zustande in kleinen unregelmässigen Krystallen anschiesst und nach dem Erkalten einen körnigen Bruch hat, schiesst grossblättrig an, wenn es in grösserer Masse und langsam erkaltet.

*) Annal. der Pharmac. XXX. pag. 22.

**) Journ. de Pharmac. XXV. pag. 516.

Die Bruchfläche ist also kein Kennzeichen der Reinheit, das im Allgemeinen angewandt werden kann, sondern man kann es nur bei kleineren Mengen benutzen, bei denen das unreine Antimon blättrig und das reine körnig wird. Aber auch dieses kann irre führen, weil die schnelle Abkühlung eines unreinen Antimons ebenfalls einen körnigen Bruch veranlasset.

Um das an Antimonwasserstoff reichste Gas zu erhalten, wendet man ein zusammengeschmolzenes Gemisch von 2 Theilen Zink und 1 Theil Antimon an. Kömmt mehr Antimon hinzu, so geschieht die Lösung schwieriger und das Gas wird reicher an Wasserstoffgas. Bei gleichen Theilen erhält man fast nur reines Wasserstoffgas *).

Das Oxyd und die beiden Säuren des Antimons sind im geringen Grade in kochendem Wasser löslich. Die Lösung des Antimonoxyds bleibt beim Erkalten klar. Die antimonige Säure ist viel löslicher, aber die im Kochen gesättigte Lösung trübt sich beim Erkalten. Die Antimonsäure ist am schwierigsten löslich. Aus diesen Lösungen fällt Schwefelwasserstoff die entsprechenden Sulfurete.

Die antimonige Säure giebt beim Erhitzen mit Jodkalium Jod und Antimonoxydkali oder unterantimonigsaures Kali.

Das unterantimonige Sulfid wird von kaustischem Ammoniak ohne Farbe aufgelöst. Das antimonige Sulfid und das Antimonsulfid werden

*) Am besten wird doch wohl das Antimonwasserstoffgas mit Anwendung eines Antimonoxydsalzes bereitet. Man versetzt z. B. eine gesättigte Brechweinstein-Lösung mit etwas Schwefelsäure und löst dann Zink darin auf. W.

mit gelber Farbe aufgelöst, welche Farbe jedoch bei starker Verdünnung verschwindet.

Antimonoxyd.

Bourson *) hat angegeben, dass Antimon bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure in antimonige Säure verwandelt werde, und er bestreitet damit die Richtigkeit eines meiner Versuche, bei welchem sich das mittelst Salpetersäure dargestellte Antimonoxyd nach dem völligen Auswaschen beim Trocknen in zu hoher Temperatur entzündete und zu antimoniger Säure verglimmte.

Preuss **) schreibt folgende Methode vor, um Antimonoxyd für die Bereitung von Brechweinstein darzustellen. Man erhitzt Salpetersäure bis zum Kochen und trägt in dieselbe pulverisirtes Antimon in kleinen Portionen, bis die Säure davon nichts mehr oxydirt, oder man vermischt 3 Theile Antimon, 1½ Th. Salpeter und 1 Th. zweifach schwefelsaures Kali, und bringt dies Gemisch löffelweise in einen glühenden Tiegel, indem nach jeder Verpuffung eine neue Portion hineingeschüttet wird. Die verpuffte Masse enthält das Oxyd in kleinen Krystallen; sie wird mit Wasser ausgekocht, wobei dies ein wenig alkalisch wird und ein wenig Schwefelantimon und Schwefelarsenik auflöst. Sie wird mehrere Male mit neuem Wasser gekocht, dem man ein wenig Schwefelsäure zusetzt. Das Oxyd ist dann völlig in saurem weinsauren Kali löslich. Es soll arsenikfrei sein, aber eisenhaltig, wenn das Antimon Eisen enthielt. Der Eisengehalt kann aus dem

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII. pag. 109.

**) Daselbst XXXI. pag. 198.

Brechweinstein mit Knochenkohle ausgefällt werden. Das Eisenoxyd bleibt jedoch grösstentheils ungelöst, wenn man Antimonoxyd im Überschuss anwendet.

Kermes minerale. Die schon so oft verhandelte Frage, was das Präparat sei, welches die Pharmacopoeen Kermes minerale nennen, ist wiederum zur Sprache gekommen, und sie ist, wie es scheint, endlich von H. Rose*) gelöst worden. Bei den Versuchen, welche ich über die Zusammensetzung der Schwefelalkalien anstellte (K. V. Acad. Handlingar vom Jahr 1821), hatte ich auch einige Versuche über die Bildung des Kermes angestellt, aus denen der Schluss folgte, dass Antimonoxyd kein wesentlicher Bestandtheil des Kermes sei, sondern dass dieser ein auf nassem Wege hervorgebrachtes Schwefelantimon sei, das aber eine Spur des alkalischen Schwefelmetalls zurückhalte, die nicht durch anhaltendes Waschen mit Wasser daraus ausgezogen werden könnte. Hiergegen trat Gay-Lussac auf, dem darauf mehrere andere Chemiker folgten, und endlich suchte Liebig durch Versuche zu entscheiden, dass der Kermes dieselbe Zusammensetzung habe, wie das natürliche Oxydsulfuret des Antimons, $\dddot{\overline{S}}b + 2\overset{\prime\prime\prime}{\overline{S}}b$. Ich habe in den Jahresberichten, wo ich die gemachten Einwürfe anführte, darzulegen gesucht, dass die angeführten Gegenversuche nicht das beweisen, was man damit zu beweisen beabsichtigte. Rose hat diese Versuche nun wieder aufgenommen und Folgendes dargelegt:

1. Kermes minerale, bereitet durch Kochen

*) Poggendorff's Annal. XLVII. pag. 323.

des Schwefelantimons mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron oder am besten Kali, die aber mehr Alkali enthält, als von dem Schwefelmetall gesättigt worden war, und niedergefallen aus dieser Lösung beim Erkalten, enthält keine Spur von Antimonoxyd und besteht aus:

Antimon . .	69,00
Kalium . . .	2,25
Schwefel . .	28,41
	99,66.

Der Schwefel darin reicht gerade hin, um KS^3 und SbS^3 zu bilden; aber er enthält nicht KS^3, sondern eine kleine Portion $\overset{\prime}{K}\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{Sb}$, die mit dem Schwefelantimon chemisch verbunden zu sein scheint.

Wird dagegen eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Natron oder Kali mit Schwefelantimon bis zur völligen Sättigung gekocht, so fällt beim Erkalten ein Kermes nieder, der Antimonoxyd enthält. Der zuerst niederfallende enthält davon wenig, aber der zuletzt niederfallende viel. Wird dieser Kermes nach dem Waschen und Trocknen unter einem zusammengesetzten Microscop betrachtet, so sieht man, dass er ein Gemenge von formlosen braunen Kermesflocken und microscopischen Krystallen von Antimonoxyd ist. Er ist also ein mechanisches Gemenge von Kermes und gleichzeitig gefälltem Antimonoxyd. Die Ursache der Verschiedenheit der Präparate liegt darin, dass das Antimonoxyd in einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Alkali aufgelöst bleibt, dass es aber, wenn es durch Kochen in einer concentrirteren Lösung aufgelöst wird, grösstentheils

beim Erkalten wieder niederfällt. Um aber das Schwefelkalium in der Flüssigkeit zu bilden, mit dem das Schwefelantimon sich verbinden muss, um aufgelöst zu werden, vertauscht ein Theil Schwefelantimon Schwefel gegen Sauerstoff des Kali's, und die gekochte Lösung enthält unterantimonigsaures Kali und Kalium-Sulfantimonit, aus welcher beim Erkalten sowohl das Oxyd als auch das Schwefelmetall grösstentheils niederfallen, das Schwefelantimon am schnellsten und das Oxyd später und am langsamsten.

2. Wird der Kermes durch Schmelzen von kohlensaurem Kali oder Natron mit Schwefelantimon bereitet, so geht dieselbe Auswechselung vor. Aber dabei wird eine Portion Antimon zu Metall reducirt. Dies war von mir so erklärt worden, dass bei einer höheren Temperatur antimonige Säure gebildet werde, die sich mit dem Kali verbinde. Rose konnte jedoch keine antimonige Säure in dem aufgelösten Kalisalze finden. Es bildet sich nach seinen Versuchen nur unterantimonigsaures Kali, aber dagegen kann man aus der, ohne Luftzutritt verdunsteten Mutterlauge Kalium-Sulfantimoniat krystallisirt erhalten. Der nach dieser letzteren Methode bereitete Kermes fällt nach zufälligen Umständen, z. B. nach ungleich angewandten Wasser-Quantitäten, sehr ungleich reich an Antimonoxyd aus und er ist deshalb als Arzneimittel sehr unsicher.

3. Der Kermes, welcher durch Kochen des Schwefelantimons mit kaustischem Kali erhalten wird, enthält keine Spur von Antimonoxyd, sondern er ist eine Verbindung von $\acute{K}\overset{'''''}{Sb} + 2\overset{'''}{Sb}$, die

durch Waschen mit Wasser allmälig Kalium-Sulfantimoniat verliert und sich durch anhaltendes Waschen mit kochendem Wasser in $\overset{\prime}{K}\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{Sb} + 4\overset{\prime\prime\prime}{Sb}$ verwandelt.

Liebig*) hat zur Vertheidigung seiner Ansicht die Frage aufgeworfen: „was versteht man unter Kermes? Ist er das Präparat, was Berzelius und Rose so nennen, oder ist er das Präparat, welches in den Pariser, Londoner und Berliner Pharmacopoeen vorkommt? Dieses soll 26 bis 28 Procent Antimonoxyd enthalten." Die Antwort, welche auf diese Frage gemeint ist, scheint vorauszusetzen, dass von denen, die erklärt haben, der Kermes enthalte wesentlich Antimonoxyd, ein Irrthum begangen worden sei. Ich bin dabei interessirt ebenfalls eine Frage zu thun. Das Antimonpräparat, welches von Alters her Kermes genannt wird, hat seinen Namen von der Ähnlichkeit seiner Farbe mit der der Grana Kermes. Die Meinungen, was dieses Präparat eigentlich sei, waren unbestimmt. Zuerst wurde bewiesen, dass es nicht wesentlich, oder als einen davon unzertrennlichen Bestandtheil Antimonoxyd enthält, nachher, dass dieses, wenn es sich eingemischt findet, darin nach ungleichen Bereitungsmethoden variirend und in kleinen farblosen Krystallen mechanisch der braungefärbten Schwefelverbindung eingemischt ist. Welche von beiden Meinungen muss wohl in wissenschaftlicher Beziehung für die richtigste gehalten werden: die, dass er wesentlich aus einem auf nassem Wege hervorgebrachten, alkalihaltigen Schwefelantimon

*) Annal. der Pharmacie. XXXI. pag. 57.

besteht, oder die, dass er eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon ist?

Einen Beweis, wohin die letztere Meinung führt, finden wir in einer von Kohl*) angegebenen Methode, einen immer gleichen Kermes zu bereiten. Man soll 16¾ Theile weinsaures Antimonoxydkali in der 60fachen Gewichtsmenge Wassers auflösen, daraus durch Schwefelwasserstoff Schwefelantimon fällen, dieses auf einem Filtrum auswaschen, in 20 Theilen Wassers aufschlämmen, das Gemisch mit einer Lösung von 7½ Theilen weinsauren Antimonoxyd-Kalis in der 15fachen Gewichtsmenge Wassers versetzen, darauf eine Lösung von 7½ Theilen kohlensauren Natrons in der 8fachen Gewichtsmenge Wasser zumischen, wohl umschütteln, bis die ursprüngliche Farbe des Niederschlags sich verändert hat, dann den Niederschlag abfiltriren, waschen und trocknen. Dieses Präparat ist weder Kermes, noch hat es dessen Ansehen, sondern es wird grösstentheils von auf nassem Wege hervorgebrachtem *Crocus antimonii*, dem gewöhnlichen Oxysulfuretum, ausgemacht.

Titan. Ausscheidung desselben in metallischer Form aus Schlacken.

Werner**) hat folgende Methode angegeben, um Titan aus den Schlacken oder Eisensauen zu erhalten, in welchen sich metallische Titankrystalle eingesprengt befinden, wenn titanhaltige Eisenerze verschmolzen werden. Die Schlacken werden in kleinere Stücke zerschlagen und diese mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, so lange die Säure noch etwas davon auflöst. Wenn neue

*) Archiv der Pharmacie. XVII. pag. 272.

**) Journ. für pract. Chemie. XVI. pag. 112.

Schwefelsäure keine Wirkung mehr zeigt, so wird sie abgegossen und mit ihr aller losere Abfall, der sich abschlämmen lässt. Darauf wird der Rückstand mit Königswasser behandelt, welches das Eisenoxydulsilicat zersetzt. Ein schwarzer Rückstand in Gestalt von Skeletten der Schlackenstücke wird nun unter Wasser mit einem Kork oder Pistill von weichem Holz zerrieben, und alles leichtere schwarze Pulver abgeschlämmt. Am Ende bleiben dann die Titankrystalle übrig, vermischt mit Kieselerde. Die Masse wird getrocknet und mit kohlensaurem Natron geglüht. Wird die geglühte Masse dann in Wasser gelöst, so bleiben die Titankrystalle rein zurück.

Titanoxydul in blauen Hohofenschlacken.

Kersten*) hat gezeigt, dass die schöne blaue Farbe, welche sich zuweilen bei den Hohofenschlacken zeigt, von Titanoxydul herrührt. Kersten hatte auf den Zinkhütten in Schlesien gefunden, dass die zur Reduction des Galmeis und Abdestillirung des Zinks dienenden Muffeln von gebranntem Thon nach der Abdestillirung des Zinks blau werden. Es fiel ihm ein, den blaufärbenden Stoff, welcher davon die Ursache sei, zu untersuchen. Bei der Analyse eines Stücks von einem solchen schön blauen Muffelboden fand er, ausser den Bestandtheilen des Thons, Eisen, Blei, Zinn und Titan. Bei der Untersuchung der Masse, aus welcher die Muffeln gemacht werden, fand er, dass sie Titanoxyd enthielt. Um zu finden, ob dieses an der Färbung Antheil haben könne, liess er die Dämpfe von Zink über glühende Titansäure streichen. Diese wurde dabei

*) Privatim mitgetheilt.

blau. Jetzt machte er künstliche Schlackenmassen aus ihren gewöhnlichen Bestandtheilen und schmolz sie. Sie wurden nicht gefärbt. Aber wenn sie im strengen und anhaltenden Feuer in einem bedeckten Tiegel mit Zusatz von ein wenig Titansäure und Zink, Zinn oder Eisen umgeschmolzen wurden, so färbten sie sich blau. Die Proben, welche Kersten mir mitgetheilt hat, haben so vollkommen das Aussehen von blauen Hohofenschlacken, dass es keinem Zweifel unterliegt, dass er die wahre Ursache ihrer blauen Farbe gefunden hat.

Als er phosphorsaures Natron-Ammoniak mit viel mehr Titansäure, als das Salz auflösen konnte, zusammenschmolz und dann die Masse lange in einer Glaskugel in Wasserstoffgas glühte, so wurde sie lavendelblau. Wenn nun die Masse mit Wasser behandelt wurde, so löste sich saures phosphorsaures Natron auf, und ein blaues, in der Luft, so wie auch unter Wasser in Betreff der Farbe unveränderliches Titanoxydul blieb zurück. Es wurde nicht auf einen Gehalt an Phosphorsäure untersucht. Beim Erhitzen in einem offenen Gefäss wurde es weiss.

Tantalverbindungen.

Wöhler*) hat bei der Analyse eines tantalhaltigen Minerals einige bis jetzt nicht angegebene Eigenschaften der Verbindungen des Tantals gefunden, die in Folgendem zusammengefasst werden können.

Die reine Tantalsäure wird beim anfangenden Glühen gelb, aber beim Erkalten wieder weiss. In Wasserstoffgas geglüht, wird sie schwarzbraun, ver-

*) Poggendorff's Ann. XLVII. pag. 91.

liert dabei aber höchst unbedeutend an Gewicht, und scheint dann tantalsaures Tantaloxyd zu sein, gleichwie die entsprechende Wolframverbindung. Auch giebt tantalsaures Ammoniak eine schwarze Tantalsäure, wenn man sie in verschlossenem Gefäss glüht.

Die schwefelsäurehaltige Tantalsäure, welche ungelöst bleibt, wenn ein durch Glühen mit saurem schwefelsauren Kali zersetztes tantalhaltiges Mineral mit Wässer behandelt wird, löst sich zwar nicht auf, wenn man sie mit concentrirter Salzsäure übergiesst; lässt man sie aber damit zusammen stehen, und giesst dann Wasser hinzu, so löst sie sich auf. Die Lösung wird allmälig beim Kochen gefällt; sie wird fast ganz durch Schwefelsäure oder durch ein schwefelsaures Salz in Gestalt eines weissen schweren Pulvers gefällt, woraus die Schwefelsäure sich nicht durch blosses Glühen entwickeln lässt. Glüht man es aber in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak, so wird es von der Schwefelsäure befreit. Die Fällbarkeit durch Schwefelsäure hält Wöhler für ein die Tantalsäure characterisirendes Kennzeichen.

Die schwefelsaure Tantalsäure löst sich noch feucht in grosser Menge in kaustischem Kali oder Natron, woraus sie durch Säuren wieder gefällt wird. Salmiak fällt sie auch grösstentheils, aber der Niederschlag ist tantalsaures Ammoniak.

Wird feuchte schwefelsaure Tantalsäure mit concentrirter Salzsäure übergossen und in das Gemisch Zink gestellt, so löst sich die Tantalsäure zu einer schön blauen Flüssigkeit, die hernach klar-dunkelbraun wird. Setzt man Ammo-

niak in einem solchen Überschuss hinzu, dass das Zinkoxyd wieder aufgelöst wird, so fällt ein braunes Tantaloxydhydrat nieder, was in Berührung mit Luft wieder weiss wird. War die schwefelsaure Tantalsäure vorher getrocknet worden, so wird sie nach dem Zusatz von Salzsäure und Zink nicht aufgelöst, aber die Säure färbt sich blau. War die Säure geglüht worden, so blieb sie farblos. Dies rührt nicht von Wolfram her; und die Säure, welche blau geworden ist, lässt vor dem Löthrohr mit Phosphorsalz im Reductionsfeuer nicht die geringste Spur von Blau entdecken.

Wird die Tantalsäure mit Zucker vermischt, das Gemisch in einem bedeckten Tiegel verkohlt, dann zu einem feinen Pulver gerieben und dieses in einem Strom von trocknem Chlorgas geglüht, so erhält man ein Chlortantal, welches andere Eigenschaften besitzt, wie das, was erhalten wird, wenn man Chlorgas unmittelbar über Tantalum leitet. Wöhler hält es für eine Verbindung der Tantalsäure mit Tantalchlorid, entsprechend den bekannten Verbindungen von Chrom, Wolfram und Molybdän. Man erhält ein weisses Sublimat, welches in der Luft raucht, und welches unverändert wieder sublimirt werden kann, ohne dass es vorher schmilzt. Das Gas ist farblos und es condensirt sich zu einer concentrisch strahligen, seideglänzenden Masse. Zuweilen ist es gelb, schmilzt theilweise und giebt ein gelbes Gas, ganz so, als wäre es mit dem reinen Chlorid gemischt. In Wasser löst es sich unter Abscheidung einer gallertartigen Tantalsäure, die Tantalchlorid enthält und beim Glühen Salzsäure entwickelt. Das Sublimat löst sich in Salzsäure ohne

Trübung auf. Die Lösung kann gekocht werden, ohne dass sie gefällt wird, aber beim Verdunsten setzt sie bei einer gewissen Concentration einen weissen Niederschlag ab, der sich jedoch wieder auflöst wenn man Wasser zumischt. Dies scheint auszuweisen, dass die Tantalsäure in diesem Sublimat sich in einer andern Modification befindet, als in dem gewöhnlichen Chlorid, entsprechend den beiden verschiedenen Modificationen des Zinnoxyds. Aber auch in dieser Modification wird die Tantalsäure durch Schwefelsäure gefällt.

Chromsäure.

Fritzsche*) hat eine neue Bereitungsmethode der Chromsäure angegeben. Man vermischt eine warme, concentrirte Lösung von zweifach chromsaurem Kali mit concentrirter Schwefelsäure, bis hierdurch nichts mehr gefällt wird. Die Masse wird durch Glaspulver, mit dem man die Röhre des Trichters anfüllt, filtrirt, nach dem Abtropfen auf einen Ziegelstein gelegt und über Schwefelsäure getrocknet. Man erhält ein kermesrothes Krystallmehl, welches man in wenigem Wasser auflöst und über Schwefelsäure krystallisiren lässt. Die Mutterlauge enthält Schwefelsäure, und die Chromsäure krystallisirt, welche zur völligen Befreiung von Schwefelsäure auf dieselbe Weise umkrystallisirt werden kann. Durch Schwefelsäure wird auch aus chromsauren Bleioxyd nur Chromsäure erhalten, und auf keine andere Weise schwefelsaure Chromsäure, als dass die Chromsäure von der Schwefelsäure der Mutterlauge beigemengt enthält. Diese Versuche sind von Plantamour in meinem Laborator. wiederholt und richtig gefunden worden.

*) Pharmac. Centralblatt. 1839. pag. 828.

Salze im Allgemeinen.

Graham *) hat eine Ansicht von der Zusammensetzung der Salze mitgetheilt, die sich auf die von ihm gegebene Erklärung von dem Verhalten der verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure gründet, nach welcher sich nämlich die Modification *a* mit 1 Atom, die Modification *b* mit 2, und die Modification *c* mit 3 Atomen Wasser verbindet, und, wenn diese wasserhaltigen Säuren sich dann mit Basen verbinden, die Wasseratome entweder ganz und gar durch eine gleiche Anzahl von Basenatomen ersetzt werden, oder sie, wenn dies nicht geschieht, zur Erhaltung des Sättigungszustandes die Wasserstoffatome behalten, welche durch die Base nicht ausgetrieben werden, so dass die Atome der Base und des Wassers zusammen 2 oder 3 Atome ausmachen. Das zurückgebliebene Wasser betrachtet er als basisches, der Constitution des Salzes angehörig, und das in dem krystallisirten Salze darüber vorhandene Wasser als Krystallwasser. Diese Theilung des Wassergehalts eines Salzes in Krystallwasser und in basisches Wasser hat etwas für sich, indem gewisse Salze eine geringere Anzahl von Wasseratomen in einer Temperatur zurückhalten, bei welcher die übrigen weggehen. In Betreff der Theorie von Graham über den Unterschied der verschiedenen Phosphorsäuren, nach welcher die Theorie der Isomerie nicht existiren würde, so habe ich in den vorhergehenden Jahresberichten bei mehreren Gelegenheiten meine, damit nicht übereinstimmende Ansicht geäussert. Seitdem ist es durch Versuche, die nicht mehr

*) Annal. der Pharmac. XXIX. pag. 1.

bezweifelt werden können, dargelegt worden, dass es isomerische Modificationen von Oxyden giebt, und dass ausserdem ein entsprechender veränderter Zustand nicht allein bei zusammengesetzten, sondern auch bei einfachen Radicalen stattfindet, wofür der allotropische Zustand des Phosphors, die bekannten verschiedenen Eigenschaften des Phosphorwasserstoffgases zu sprechen scheinen. Man hat daher wohl gegründete Veranlassung, anzunehmen, dass die Verschiedenheit der Phosphorsäuren ebenfalls in einem solchen Grunde ihren Ursprung hat, wenn es auch gewiss ist, dass sich vieles von dem, was sie zeigen, aus den Ansichten, welche ich in Betreff der Veränderungen der Weinsäure durch Wärme dargestellt habe (Jahresb. 1840 S. 390) genügend erklären lässt. Aber wäre es richtig, dass die *c* Phosphorsäure zur Bildung eines mit ihrer Natur übereinstimmenden neutralen Salzes 3 Atome Basis nöthig hätte, so würden diese Salze mit 3 At. Basis nothwendig auch mit den stärksten Basen gebildet werden, z. B. wenn man kohlensaures Natron oder Kali im Überschuss zusetzt und sie mit der Lösung kocht, was jedoch nicht geschieht. Ein Atom Phosphorsäure nimmt 2 Atome Natron oder Kali auf und die Verbindung reagirt alkalisch, ungeachtet darin $\frac{1}{3}$ der Säure nur mit Wasser gesättigt ist. Dass dabei die Verwandtschaft der Kohlensäure die Austreibung des Wassers durch eine stärkere Basis nicht verhindert, zeigt sich leicht dadurch, dass kohlensaures Silberoxyd durch Phosphorsäure unter Abscheidung der Kohlensäure in $\dot{A}g^3\ddot{\ddot{P}}$ verwandelt wird. Diese Verhältnisse zeigen also, dass die von Graham aufgestellte An-

sicht nicht ausreicht, um alle die Thatsachen zu erklären, die sie genügend erklären müsste, wenn sie die richtige wäre.

Inzwischen hat Graham jetzt versucht, diese Ansicht auch auf andere Salze anzuwenden. Die *Oxalsäure*, z. B., krystallisirt mit 2 Atomen Wasser. Die oxalsaure Talkerde und alle die oxalsauren Salze, deren Basen zu den mit der Talkerde isomorphen gehören, enthalten auch 2 Atome Wasser, welcher Umstand ihn zu dem Schluss führt, dass diese 2 Atome Wasser zusammen mit 1 Atom Basis die 3 Atome Basis ausmachen, mit denen die Oxalsäure sich vorzugsweise zu verbinden strebt. Aber gegen diese Ansicht spricht der Umstand, dass oxalsaures Natron ohne Wasser, oxalsaures Kali und oxalsaure Baryterde mit 1 Atom Wasser anschiessen. Wäre es hier die Rolle des Wassers als Basis, durch welche der Wassergehalt der Salze bestimmt würde, so könnten die krystallisirten oxalsauren Salze wohl mehr Wasser enthalten, als das was mit dem Basenatom zusammengerechnet 3 Atome auf 1 Atom Oxalsäure ausmacht, aber nicht weniger, und da dies in der That der Fall ist, so zeigt dies deutlich, dass die Ansicht etwas andeutet, was in der Wirklichkeit nicht stattfindet.

Die *Salpetersäure* giebt mit 4 Atomen Wasser eine flüssige Verbindung von 1,42 specif. Gewicht, in welcher das Verhältniss zwischen Säure und Wasser durch Destillation nicht verändert wird, und welche einen unveränderlichen Kochpunkt hat. Hieraus schliesst Graham, dass die Salpetersäure vorzugsweise Salze mit 4 Atomen Basis bilde, in welchen das Wasser 3 bis 1 Atom

des mit der Säure verbundenen Basis ausmache. Salpetersaures Kupferoxyd krystallisirt z. B., je nachdem dies in der Wärme unter fortgesetzter Verdunstung oder durch Abkühlung geschieht, mit 2 verschiedenen Wassergehalten, nämlich mit 3 und mit 6 Atomen Wasser. Die letztere Verbindung verwandelt sich im luftleeren Raum über Schwefelsäure in die erstere $= \dot{C}u\ddot{\overline{N}} + 3\dot{H}$, wobei nur das basische Wasser zurückbleibt, während das Krystallwasser weggeht. Basisches salpetersaures Kupferoxyd besteht aus $\dot{C}u^3\ddot{\overline{N}} + \dot{H}$. Beide sind also 4 basische Verbindungen, von denen die erstere 3 und die letztere nur 1 Atom von der Basis durch Wasser ersetzt enthält. Aber wird das letztere mit Salpetersäure von 1,52 specif. Gewicht übergossen, so löst es sich nicht auf, auch verwandelt es sich nicht in neutrales salpetersaures Kupferoxyd, weil die Säure nicht das dazu nöthige Wasser enthält. Wenden wir uns nun zum salpetersauren Kali und Natron, so zeigt es sich, dass diese völlig neutralen Salze ohne alles Wasser krystallisiren; die Säure ist also völlig durch 1 Atom Basis gesättigt und sie kann in diesen Verbindungen nicht die 3 Atome Wasser aufnehmen, die nach Graham's Hypothese zu ihrer richtigen Sättigung noch fehlen. Es sind noch andere Beispiele, als das Kupferoxydsalz, angeführt.

Die *Schwefelsäure* giebt mit Wasser eine krystallisirende Verbindung $= \dot{H}^2\dddot{S}$, welche in flüssiger Gestalt 1,78 specif. Gewicht hat. Die schwefelsaure Talkerde, welche 7 Atome Wasser enthält, verliert hiervon leicht 6 Atome und behält bis zu

einer höheren Temperatur das 7te, welches mit dem Talkerdeatom zusammengerechnet 2 Atome giebt. Die basischen Salze der Schwefelsäure mit Zink und Kupfer sollen nach Graham, wenn sie richtig bereitet werden, nicht 3 Atome Basis sondern 4 enthalten.

Die *Chlorüre* haben eine bestimmte Neigung, 2 Atome Wasser stärker zurückzuhalten als die übrigen, welche davon gebunden werden können.

Graham's Abhandlung enthält wichtige Untersuchungen über den Wassergehalt einer Menge von Salzen, worüber zu berichten hier zu weitläufig werden würde; sie enthält dabei eine Tabelle über die erhaltenen Resultate, auf welche ich hinweisen muss.

Diese Beobachtungen der Verhältnisse, in welchen das Wasser vorzugsweise Neigung hat, sich in gewissen Reihen von Salzen zu verbinden, haben einen grossen Werth, auch ohne dass man dabei dem Wasser eine Rolle von Basis, neben der Basis, womit die Säuren vorher gesättigt worden sind, zuschreibt. Dass eine bereits eingegangene Verbindung zwischen 2 einfachen oder zusammengesetzten Körpern (z. B. Haloidsalzen und Sauerstoffsalzen, sich mit einem oder mehreren Atomen von einem Oxyd, dessen Radical Wasserstoff oder irgend ein anderes sein mag, verbinden kann, ist ein durch die Erfahrung bestätigter Umstand, und dass unsere Ansicht von den Verbindungen des Wasserstoffoxyds, welche die allgemeinsten sind, mit unseren Begriffen von den Verbindungen anderer Oxyde analog sein müsse, ist ebenfalls klar, und in so fern können Graham's Ansichten nicht für ungültig erklärt

werden; aber sie führen nicht zu veränderten Ansichten von der Natur der Salze. Dass der Verwandtschaftsgrad, womit sich neue Quantitäten zu einer bereits gebildeten Verbindung legen, mit der vermehrten Anzahl von Atomen abnimmt, ist gleichfalls bekannt, so wie auch, dass Verbindungen bestimmter Körper sich vorzugsweise in gewissen Verhältnissen bilden und sich in diesen mit grösserer Verwandtschaft, als in anderen, erhalten. Betrachten wir Graham's Untersuchungen als in der Absicht angestellt, durch Versuche diese Verhältnisse auszumitteln und die Reihen, worin sie am gewöhnlichsten stattfinden, zu bestimmen, so behalten sie einen grossen wissenschaftlichen Werth, auch wenn wir dem Wasser dabei keine eigentliche basische Rolle zuerkennen würden. In dieser letzteren Frage, die uns eigentlich einen Begriff von der Ursache geben soll, warum diese Verhältnisse vorzugsweise stattfinden, müsste man sich jedoch, um sich nicht nach dem lateinischen Sprichwort rixari de lana caprina, einen bestimmten Begriff machen, wie man basische Salze zusammengesetzt betrachtet. Die älteste Meinung ist gewesen, sie als aus 1 Atom Säure mit 2, 3, 4, 6 u. s. w. Atomen Basis zusammengesetzt zu betrachten. Diese scheint auch die Ansicht zu sein, von welcher Graham ausgegangen ist; aber die Existenz von sogenannten basischen Haloidsalzen, die aus 1 Atom Haloidsalz verbunden mit 1, 2, 3 u. s. w. Atomen von dem Oxyd des basischen Radicals des Salzes bestehen, legt dar, dass auch die basischen Sauerstoffsalze als Verbindungen von 1 Atom des neutralen Salzes mit 1, 2, 3 u. s. w. Atomen Oxyd

betrachtet werden müssen. Wenn dann ein neutrales Salz ein solches ist, welches auf jedes Atom Sauerstoff in der Base ein Atom Säure enthält, so ist es klar, dass eine jede Base, sie sei Alkali, Metalloxyd oder Wasser, welche darüber hinaus mit der Verbindung zusammentritt, keine Ausfällung mehr bei der Verwandlung der Säure zu Salz bewirkt. Den besten Beweis, dass es sich nicht so verhält, liefern ausserdem Graham's eigne Versuche über die Verbindungen der Chlorüre mit Wasser, in welchen 2 Atome Wasser mit grösserer Verwandtschaft gehalten werden, als eine Anzahl Wasseratome darüber, wenn das Chlorür sich mit diesen verbinden lässt. — Diese beiden Wasseratome können auf keine Weise als wesentlich für die Natur der Verbindung des neutralen Salzes betrachtet werden, und spielen da dieselbe Rolle, wie die ungleiche Anzahl von Wasseratomen, welche von gewissen Sauerstoffsalzen mit grösserer Kraft, als die übrigen, zurückgehalten werden.

Werden Haloidsalze durch Wasser in salzsaure Oxydsalze zersetzt?

Über die Frage, ob die Haloidsalze bei der Auflösung in Wasser das Wasser zersetzen und sich in wasserstoffsaure Oxydsalze verwandeln, haben im Allgemeinen die Discussionen aufgehört, nachdem es dargelegt worden ist, dass sich z. B. Kochsalz, wenn es durch die Verwandtschaft des Metalls zu Sauerstoff und des Chlors zu Wasserstoff das Wasser zersetzte, um chlorwasserstoffsaures Natron zu bilden, durch die Tension des Wassers bei der Verdunstung sich nicht wieder als Chlornatrium würde absetzen können. Inzwischen hat Wilson*) für diejenigen, welche sich

*) The Athenaeum. 1839. pag. 674.

noch nicht für überzeugt halten, einen anderen Beweis für die Auflösung der Haloidsalze in Wasser, ohne Zersetzung des Wassers, ausgedacht. Es mag sein, sagt er, dass Kalium, Zink, Eisen, u. s. w. genug Verwandtschaft besitzen, um in ihren Chlorüren das Wasser zu zersetzen, so kann dies doch nicht von dem Golde vermuthet werden, dessen Verwandtschaften sehr schwach sind, und welches ausserdem zum Chlor eine weit geringere Verwandtschaft hat als der Wasserstoff. Aber vorausgesetzt, man behaupte, das Goldchlorid sei eine Verbindung von Goldoxyd mit Chlorwasserstoffsäure, so müsste dies auch bei dem Goldbromid der Fall sein. Aber die Salzsäure ist eine weit stärkere Säure als die Bromwasserstoffsäure, so dass also diese durch jene aus dem Goldoxyde ausgetrieben werden müsste. Vermischt man aber Goldchlorid mit Bromwasserstoffsäure, so entsteht dunkelrothes Goldbromid und Salzsäure, die davon abdestillirt werden kann, so wie auch das Goldbromid aus der Flüssigkeit durch Äther entfernt werden kann. Dies ist gerade das Gegentheil von dem, was stattfinden müsste, wenn die Lösung ein wasserstoffsaures Goldoxyd enthielte; es steht aber in vollkommener Übereinstimmung mit der Annahme von Haloidsalzen; der stärkere Salzbilder, das Chlor, verbindet sich mit dem stärkeren Radical, dem Wasserstoff, während sich der schwächere Salzbilder, das Brom, mit dem schwächeren Radical, dem Golde, verbindet.

Unterchlorigsaure Salze.

Millon's neue Ansicht über die Natur der unterchlorigsauren Salze habe ich bereits S. 62 bei den Chlorverbindungen angeführt.

Neue Klasse von Salzen.

Filhol *) hat eine neue Klasse von Salzen beschrieben, die aus Verbindungen von Chlorjod mit Chloriden bestehen, nach der Formel R Cl + J Cl[3], und welche betrachtet werden können, entweder als doppelte Haloidsalze, in welchem sowohl das Metall (R) und das Jod Radicale sind, oder als einfache Salze, in welchen das Chlorür die Base und das Jodchlorid die Säure ist, je nach der Ansicht, die man vorzieht. Von diesen hat er jedoch nur 3 krystallisirende erhalten, nämlich die mit den Chlorüren von Kalium, Ammonium und Magnesium, und er schliesst daraus wohl unrichtig, dass keine solche Verbindungen mit Natrium, Barium und Calcium existiren, während die Versuche nur ausweisen, dass diese Verbindungen zu leichtlöslich sind, um sich aus der Flüssigkeit abzuscheiden, und von zu geringer Beständigkeit, um die Verdunstung zu vertragen. Die Versuche mit den Chlorüren der eigentlichen Metalle scheinen es jedoch zweifelhaft zu machen, ob deren entsprechende Verbindungen sich auf nassem Wege bilden lassen. Die Darstellungs-Methode dieser Verbindungen kann eine mehrfache sein. Die einfachste besteht darin, dass man in der in der Wärme gesättigten Lösung des Chlorürs das Jodchlorid in erforderlicher Menge auflöst und darauf, um die Löslichkeit der Verbindung zu vermindern, concentrirte warme Salzsäure zusetzt, worauf das Salz beim Erkalten in langen goldgelben Prismen anschiesst.

Die Methode, nach welcher die Verbindungen zuerst erhalten wurden, war folgende: Man löst

---

*) Journ. de Pharmac. XXV. pag. 431 und 506.

1 Th. jodsaures Kali bei einer Temperatur von ungefähr 50° in 8 Th. concentrirter Salzsäure. Die Lösung wird goldgelb, es geht Chlorgas weg unter Brausen; wenn dieses nachgelassen hat, lässt man es langsam erkalten. Beträgt dabei die Flüssigkeit etwa 4 Unzen, so erhält man die schönsten, bis zolllangen, prismatischen Krystalle. Die Erklärung des Versuchs ist einfach: $\dot{K}\ddot{\overline{J}}$ enthält 6 Atome Sauerstoff; diese zersetzen 6 Doppelatome Chlorwasserstoffsäure, wobei 4 Doppelatome Chlor sich mit dem Salz verbinden und 2 in Gasform abgeschieden werden.

Das Kaliumsalz hat folgende Eigenschaften: Goldgelbe, glänzende Prismen, von denen in der Luft schnell Jodchlorid mit seinem unerträglichen Geruch abdunstet. Es hat einen ätzenden Geschmack, färbt und greift die Haut an, löst sich leicht in reinem Wasser, fängt aber bald an sich zu zersetzen, wobei sich Salzsäure, Chlorkalium und jodsaures Kali bilden.

In der Luft verliert es unaufhörlich Jodchlorid und wird in demselben Grade undurchsichtig. In erhöhter Temperatur sublimirt sich Jodchlorid und das Chlorkalium bleibt zurück. Ist das Salz feucht, so wird dabei ein Theil des Jodchlorids zersetzt. Die concentrirte Lösung des Salzes wird durch salpetersaures Silberoxyd zersetzt und giebt ein Gemisch von Chlorsilber und Jodsilber. War die Lösung verdünnt, so bildet sich zugleich ein wenig jodsaures Silberoxyd. Die Analyse desselben entsprach ausserdem genügend der vorhin angeführten Formel. Es ist wasserfrei.

Auf gleiche Weise wurde das Ammoniumsalz dargestellt; da es aber in Wasser löslicher ist,

so erhält man weniger davon, wenn man Salzsäuregas in die Lösung leitet. Das Magnesiumsalz ist noch leichtlöslicher, so dass es für seine Abscheidung nöthig ist, Salzsäuregas in die Lösung bis zur Sättigung zu leiten und die Flüssigkeit darauf künstlich mit Kochsalz und Schnee abzukühlen. Alle diese 3 Salze sind im Äussern einander so ähnlich, dass sie nicht unterschieden werden können. Aber Filhol glaubt, dass das Magnesiumsalz 5 Atome chemisch gebundenen Wassers enthalte. Aus dem Ammoniumsalz kann das Jodchlorid durch mässige Wärme ausgetrieben werden, ohne dass etwas von dem Ammoniumchlorür zersetzt wird.

Diese Verbindungen können ferner aus Jodüren gebildet werden, wenn man sie mit dem chlorsauren Salz des Radicals vermischt und dem Gemisch dann concentrirte Salzsäure zusetzt; aus dem chlorsauren Salz des Radicals durch Behandlung mit Jod und Salzsäure; aus dem Oxyd des Radicals durch Behandlung mit Jod und wenigem Wasser und Einleiten von Chlor im Überschuss; aus Chlorüren durch Vermischung mit Jod und Wasser und Übersättigen mit Chlor; aus Chlorüren mit Jodsäure und Salzsäure; aus Jodüren durch Auflösen in Wasser und Übersättigen mit Chlor u. s. w.

Serullas hat vor Filhol diesen Gegenstand bearbeitet und dabei eine ganz andere Verbindung erhalten. Filhol fand, dass diese hervorgebracht wird, wenn man jodsaures Kali mit Salzsäure, die mit vielem Wasser verdünnt ist, behandelt, oder auch, wenn man eine Lösung von Jodchlorid mit Kalihydrat sättigt. Man erhält ein in

Prismen angeschossenes Salz, das aus Chlorkalium und zweifach-jodsaurem Kali besteht, beim Erhitzen Jodchlorid ausgiebt und Jodkalium, fast ohne Spur von Chlor, zurücklässt. Filhol fand, dass bei der Behandlung mit wasserhaltigem Alkohol Chlorkalium ausgezogen wird und das jodsaure Salz dabei zurückbleibt.

Verbindungen von Ammoniak mit Jodüren.

Rammelsberg*) hat die Verbindungen untersucht, welche von Ammoniak mit Jodüren gebildet werden. Dabei hat es sich gezeigt, dass sie sowohl durch Behandlung mit flüssigem Ammoniak als auch mit Ammoniakgas erhalten werden können, aber dass sie in dem letzteren Falle gewöhnlich mehr Ammoniak aufnehmen als in dem ersteren.

Jodzink, in kaustischem Ammoniak aufgelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen, schiesst in farblosen glänzenden Prismen an. Bei der Behandlung mit kaltem Wasser werden diese theilweise zersetzt, es scheidet sich jodfreies Zinkoxyd ab, die Flüssigkeit riecht nach Ammoniak, und enthält dann Jodzink aufgelöst. Die Krystalle sind wasserfrei und bestehen aus $Zn J + 2 NH^3$.

Trocknes Jodzink giebt im Ammoniakgas $Zn J + 3 NH^3$, die Masse erhitzt sich während der Bildung und quillt zu einem weissen Pulver auf, was sich zu Wasser wie das vorhergehende verhält.

Jodcadmium wird durch eine kleine Menge Ammoniak zersetzt, aber von einer grösseren Menge beim Erhitzen aufgelöst; beim Erkalten setzt sich die Ammoniakverbindung in Gestalt ei-

*) Poggendorff's Annal. XLVIII. pag. 151.

nes farblosen Krystallpulvers ab, welches nach der Analyse aus $CdJ + NH^3$ besteht.

Auf trocknem Wege erfolgt die Verbindung erst dann, wenn das Jodkadmium erhitzt worden ist. Sie geschieht dann mit weiterer Wärmeentwickelung, wobei die Masse stark aufquillt und am Ende zu einem weissen Pulver zerfällt, welches aus $CdJ + 3NH^3$ besteht. Wasser zersetzt beide Verbindungen theilweise, aber das sich abscheidende Oxyd enthält Jodkadmium.

Jodkobalt wird in verdünnter Lösung durch Ammoniak zersetzt, wie andere Kobaltsalze, in ein blaues basisches Salz, welches niederfällt, und in eine braune Auflösung. Aber in einer concentrirten Lösung fällt Ammoniak ein rosenrothes Pulver, welches in einem Überschuss von Ammoniak aufgelöst werden kann, wenn man die Flüssigkeit erwärmt, wobei sie tief violett und beim Erkalten dunkelroth wird. Sie setzt die Verbindung wieder in rosenrothen Krystallen ab, die aus $CoJ + 2NH^3$ bestehen. In der Luft werden sie leicht zersetzt, sie verlieren Ammoniak und werden braun.

Auf trocknem Wege wird ein rothgelbes Pulver erhalten, welches $CoJ + 3NH^3$ ist. Beide werden durch Wasser zersetzt, gleichwie wenn Ammoniak zu einer Lösung des Salzes gemischt wird. Auch wenn das Ammoniak in der Wärme ausgetrieben wird, bleibt ein basisches Jodkobalt ungelöst zurück, wenn man die Masse mit Wasser behandelt.

Jodnickel giebt in Auflösung mit Ammoniak einen blassblauen Niederschlag, der Jodnickel-Ammoniak ist. Es kann in warmem Ammoniak aufgelöst werden und schiesst daraus in feinen blauen

Krystallen an. Durch Zusatz von Alkohol erhält man mehr davon. Es besteht aus $NiJ + 3NH^3$. Wasserfreies Jodnickel absorbirt Ammoniakgas, anfangs unter Erwärmung, und quillt zu einer gelbweissen Masse = $NiJ + 2NH^3$ auf, die also weniger Ammoniak enthält. Das Jodnickelammoniak der ersten Art wird durch Wasser zersetzt, mit Zurücklassung von Nickeloxydhydrat.

Kupferjodür wird zwar in geringer Menge von Ammoniak ohne Farbe aufgelöst, aber auf nassem Wege kann keine feste Verbindung dargestellt werden. Auf trocknem Wege absorbirt es Ammoniakgas unter Wärmeentwickelung und wird dabei braun. Es besteht dann aus $CuJ + 2NH^3$, und es verliert bei stärkerem Erhitzen wieder alles Ammoniak.

Kupferjodid kann bekanntlich für sich nicht gebildet werden, aber man kann es hervorbringen, wenn man ein in Ammoniak aufgelöstes Kupferoxydsalz mit Jodkalium fällt, und den Niederschlag in warmem Ammoniak auflöst, woraus er dann krystallisirt (Berthemot, Jahresb. 1831 S. 148). Rammelsberg fand, dass es ebenfalls gebildet wird, wenn das Jodür, mit Ammoniak übergossen, der Luft ausgesetzt wird, wobei sich die Hälfte des Kupfers oxydirt und in Gestalt eines schwarzbraunen Pulvers niederfällt, während die andere Hälfte Ammoniak-Kupferjodid bildet, das in blauen Krystallen abgeschieden werden kann, wenn man Alkohol zusetzt. Es besteht aus $CuJ + 2NH^3$, und enthält Krystallwasser. Rammelsberg berechnet dies zu 1 Atom, wiewohl der Versuch besser mit 2 Atomen Kupferjodid-Ammoniak auf 3 Atome Wasser übereinstimmt.

Jodbleiammoniak kann auf nassem Wege nicht hervorgebracht werden. Auf trocknem Wege bildet es eine weisse Masse von $Pb\,J + NH^3$.

Jodwismuthammoniak. Man hat den braunen Niederschlag, welcher beim Vermischen des salpetersauren Wismuthoxyds durch Jodkalium entsteht, für ein basisches Salz gehalten, aber er ist neutrales Jodwismuth, welches auf trocknem Wege Ammoniakgas absorbirt, ziegelroth wird und dann aus $Bi\,J + NH^3$ besteht.

Zinnjodür absorbirt Ammoniakgas, erhitzt sich und verwandelt sich in ein weisses Pulver $= Sn\,J + 2NH^3$.

Jodsilber giebt auf gleiche Weise ein weisses Pulver $= 2Ag\,J + NH^3$, woraus das Ammoniak sowohl in der Luft als auch durch Wasser abgeschieden wird, wobei das Salz wieder gelb wird. Auf nassem Wege kann keine Verbindung bewirkt werden.

Quecksilberjodür saugt Ammoniak ein und wird schwarz; in der Luft verliert es wieder alles Ammoniak und wird grün. Auf nassem Wege wirkt Ammoniak beim Kochen zersetzend, es wird Metall abgeschieden und aus der gekochten Flüssigkeit scheidet sich die folgende Verbindung ab.

Quecksilberjodidammoniak bildet sich auf nassem Wege in der Kälte schwierig und langsam. In der Wärme bildet es sich schneller, ein Theil der Verbindung löst sich bei dem Kochen auf und fällt beim Erkalten krystallinisch nieder; aber das Ungelöste hat dabei angefangen, eine Zusammensetzungs-Veränderung zu erleiden. Das krystallisirte besteht aus $2Hg\,J + NH^3$. Das auf trocknem Wege bereitete hat schon H. Rose analy-

sirt und aus $HgJ + NH^3$ bestehend gefunden (Jahresb. 1832 S. 154).

Wenn das Jodid mit Ammoniak gekocht wird, so verändert es seine Farbe und wird braun; das ungelöste ist ein Gemisch von Quecksilberjodidammoniak und einer Amidverbindung und muss sehr oft wiederholt mit neuem Ammoniak gekocht werden, bis dass die kochend abgegossene Flüssigkeit beim Erkalten kein Jodidammoniak mehr absetzt. Die zurückbleibende Amidverbindung ist braun, in Purpur sich ziehend, verträgt + 180° ohne Veränderung und giebt keine Spur von Ammoniak, wenn man sie mit Kalihydrat kocht, aber dies geschieht, wenn man sie mit einer Lösung von Schwefelbarium erhitzt. Bei der trocknen Destillation schmilzt sie zu einem dunkelbraunen Liquidum, entwickelt Ammoniakgas, Stickgas und eine Spur von Wasser, Quecksilberjodid und Quecksilber werden sublimirt und es bleibt nichts zurück. Von warmer concentrirter Salzsäure wird sie aufgelöst, beim Erkalten setzen sich Krystalle von Jodid ab, vermischt mit gelben Krystallen, dem Doppelsalz des Jodids mit dem Chlorid $= HgCl + HgJ$. Das Resultat der Analyse, welches nicht die Genauigkeit erhalten konnte, welche beabsichtigt wurde, kommt jedoch sehr nahe der Formel $HgJ + 2\ddot{H}g + HgNH^2$.

Um diese Zusammensetzung durch die Synthese zu bestätigen, wurde Quecksilberjodid mit warmer Kalilauge behandelt, wobei es eine gelbe Farbe erhielt und in $HgJ + 3\ddot{H}g$ verwandelt wurde, was jedoch schwierig auf seinen richtigen Punkt zu bringen ist, so dass nicht ein wenig Jodid übrig bleibt, oder ein wenig Quecksilberoxyd frei

wird. Dies wurde bei + 120° getrocknet und dann in einer Temperatur von + 180° einem Strom von trocknem Ammoniakgas ausgesezt; dabei wurde ein wenig *Wasser* erhalten, während sich die braune Amidverbindung bildete, wodurch deren richtige Zusammensetzung ausser allen Zweifel gesetzt zu sein scheint.

Salze von Kalium. Cyankalium.

Wiggers*) hat eine Bereitungsmethode des Cyankaliums beschrieben, die den bis jetzt gebräuchlichen vorzuziehen zu sein scheint, und welche darin besteht, dass man gasförmige Blausäure in eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol strömen lässt, aus der dann das Cyankalium sogleiche niederfällt. Man vermischt in einer Retorte 2 Theile feingeriebenes Cyaneisenkalium mit $1\frac{1}{2}$ Th. Schwelsäure, die vorher mit $1\frac{1}{2}$ Th. Wasser verdünnt und wieder erkaltet ist. In die Vorlage wird eine klare, ungefärbte Lösung von 1 Th. reinem Kalihydrat in 3 bis 4 Theilen 90 procentigen Alkohols gegossen. Die Retorte oder die Vorlage muss tubulirt und mit einem Sicherheitsrohr versehen sein. Die Vorlage wird möglichst abgekühlt, und die Säure sehr langsam aus der Retorte abdestillirt, weil ihre Condensirung viel Wärme in der Vorlage entwickelt. Wenn das Kochen in der Retorte stossend zu werden anfängt, so ist dies ein Beweis, dass die Blausäure grösstentheils überdestillirt ist und die Operation wird beendigt, weil die Fortsetzung derselben die Flüssigkeit in der Vorlage mit Wasser verdünnen würde. In der Vorlage befindet sich nun ein Brei, gemischt aus Cyankalium und der übrig gebliebenen Kalilösung

*) Annal. der Pharmac. XXIX. pag. 65.

in Alkohol. Man bringt ihn auf ein Filtrum, wäscht die Mutterlauge mit Alkohol ab, presst ihn aus und trocknet ihn auf einer warmen Eisenplatte in dem Filtrum. Von 2 Unzen Cyaneisenkalium wurden auf diese Weise 6 Drachmen Cyankalium erhalten. Dies ist weniger als die Quantität, welche nach der Rechnung daraus erhalten werden müsste. Die Ursache davon liegt darin, dass die Blausäure nicht ganz abdestillirt werden kann und dass der Alkohol ungefähr 1 Procent seines Gewichts von dem Salz auflöst. Dagegen kann man nach anderen Methoden dieses Präparat schwerlich so rein darstellen, als nach dieser. Der Alkohol kann durch Destillation wieder erhalten werden, wenn man ihn über ein Metallsalz, z. B. über calcinirten Eisenvitriol, abdestillirt.

Schwefelcyankalium und Selencyankalium.

Wiggers*) hat auch gezeigt, dass wenn man Cyankalium in Pulverform mit fein pulverisirtem Schwefel oder Selen mischt, in dem Verhältniss, welches zu ihrer Verbindung erforderlich ist, und das Gemisch mit Wasser kocht, sie sich leicht auflösen und dass die farblose Auflösung beim Verdunsten Krystalle von Schwefelcyankalium und Selencyankalium giebt.

Phosphor wird nicht aufgelöst.

Cyaneisenkalium mit Jod und mit Quecksilberoxyd.

Preuss**) hat gefunden, dass Jod in der Wärme in grosser Menge in einer Lösung von Cyaneisenkalium aufgelöst werden kann, so dass die Flüssigkeit schwarz wird und unerträglich nach Jod riecht. Setzt man zu einer etwas concentrir-

*) Annal. der Pharmac. XXIX. pag. 319.

**) Daselbst. pag. 323.

ten, heissen Lösung so viel Jod, dass die Flüssigkeit olivengrau wird, so fallen beim Erkalten feine, seidenartige, gelbe Krystalle daraus nieder, von denen man die braune Flüssigkeit abgiesst, und die ausgepresst und im luftleeren Raume getrocknet werden müssen. Nach seiner Vermuthung sollen sie aus 1 Atom Cyankalium bestehen, chemisch verbunden mit 1 Atom Kaliumeisencyanid $= KJ + (3K\,Cy + Fe\,Cy^3)$.

Er fand, dass die Mutterlauge, welche erhalten wird, wenn man Cyaneisenkalium mit Quecksilberoxyd kocht, nach der Abscheidung des Eisenoxyds und darauf folgender Concentrirung glänzende, blassgelbe, rhombische Krystalle absetzt, aus deren Auflösung in Wasser Schwefelwasserstoff Schwefelquecksilber fällt, und die nach der Ausfällung desselben, filtrirt und verdunstet, tafelförmige Krystalle giebt, welche eine gelbere Farbe haben und mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickeln.

Sind diese Beobachtungen richtig, so hat er hier zwei Verbindungen hervorgebracht, deren Zusammensetzung hinreichend interessant ist, um eine genauere Untersuchung zu verdienen.

Schwefelsaures Kali und dessen Verhalten zu Säuren.

Jacquelin*) hat das Verhalten des schwefelsauren Kali's gegen Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Essigsäure und Weinsäure untersucht und Resultate von grossem Interesse erhalten.

Mit Schwefelsäure. 1 Atomgewicht schwefelsaures Kali und 1 Atomgewicht Schwefelsäure zusammen in warmem Wasser aufgelöst und kry-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXX. pag. 311.

stallisiren gelassen, geben bis auf den letzten Tropfen wasserfreies zweifach-schwefelsaures Kali.

Dasselbe findet statt, wenn 1½ Atomgewichte von der Säure angewandt werden. Mit 2 Atomgewichten Schwefelsäure wurde zwar eine Krystallisirung von wasserfreiem zweifach-schwefelsauren Kali erhalten, aber wenn dieses in der Flüssigkeit gelassen wurde, so fand es sich nach Verlauf von 5 Tagen aus feinen Prismen in rhombische Krystalle verwandelt, und diese waren $\dot{K}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$. In diesem Zustand gingen sie um so schneller über, je mehr Schwefelsäure angewandt wurde.

Wasserfreies zweifach-schwefelsaures Kali, in reinem Wasser aufgelöst und zur Krystallisation verdunstet, gab fortwährend bis zu Ende wasserfreies zweifach-schwefelsaures Kali.

Zweifach-schwefelsaures Kali in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und damit krystallisiren gelassen, gab ebenfalls grösstentheils wasserfreies und wenig wasserhaltiges Salz.

Neutrales schwefelsaures Kali, in warmer Salpetersäure aufgelöst, setzt anfangs Krystalle von wasserhaltigem zweifach-schwefelsaurem Kali ab und darauf ein anderes Salz, bestehend aus $2\dot{K}\dddot{S} + \dot{H}\ddot{\ddot{N}}$.

Phosphorsäure giebt kein zweifach-schwefelsaures Salz, sondern ein anderes krystallisirtes Salz, welches eine analoge Zusammensetzung hat, nämlich $2\dot{K}\dddot{S} + \dot{H}^3\ddot{\ddot{P}}$.

Salzsäure giebt Chlorkalium und zweifach-schwefelsaures Salz mit Wasser. Wird gleichzei-

tig Weinsäure zugesetzt, so erhält man auch zweifach-weinsaures Kali.

Essigsäure wirkt nur als Lösungsmittel.

Diese neuen Verbindungen sind, wie es scheint, mit vieler Sorgfalt analysirt worden, und die Resultate der Analysen entsprechen gut den Formeln.

Das *wasserfreie zweifach-schwefelsaure* Kali krystallisirt in Prismen, hat 2,217 specif. Gewicht und schmilzt bei + 210°. Das *wasserhaltige* krystallisirt in Rhomboëdern, enthält 1 Atom Wasser, hat 2,163 specif. Gewicht und schmilzt bei + 197°.

Die *Verbindung mit Salpetersäure* krystallisirt in schiefen Prismen, hat 2,381 specif. Gewicht, schmilzt bei + 150°, enthält 1 Atom Wasser.

Die *Verbindung mit Phosphorsäure* krystallisirt in schiefen 6 seitigen Prismen, hat 2,296 specif. Gewicht, schmilzt bei + 240°, enthält 3 Atome Wasser.

Die Darstellung der von Phillips entdeckten entsprechenden Verbindung mit Schwefelsäure $= 2\dot{K}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$, glückte Jacquelin nur ein einziges Mal *).

Der Wassergehalt in diesen Verbindungen wird noch bei + 120° zurückgehalten. Sowohl Wasser als auch Alkohol ziehen die fremde Säure aus und lassen neutrales schwefelsaures Kali zurück. Darauf gründen sich die gegebenen Formeln; aber

*) Wie dieses da erhalten wurde, ist nicht angeführt worden. Es muss stets erhalten werden, wenn z. B. 1 Atomgewicht neutrales Salz und 2 bis 3 Atomgewichte zweifach-schwefelsaures Salz in Wasser aufgelöst und verdunstet werden, so dass das darzustellende Salz aus einer mit dem Bisulfat gesättigten Mutterlauge auskrystallisirt.

ganz dasselbe geschieht, wenn das zweifach-schwefelsaure Salz mit Alkohol behandelt wird. Inzwischen wenn, wie wir aus H. Rose's Versuchen gelernt haben, die wasserfreie Schwefelsäure mit salpetersaurem Kali und mit Chlorüren verbunden werden kann (Jahresb. 1838 S. 139), ohne dass diese durch die stärkere Säure zersetzt werden, so ist auch wohl grosser Grund vorhanden, Verbindungen von einer schwächeren Säure mit dem Kalisalz einer stärkeren Säure anzunehmen.

Salpeterbildung.

Kuhlmann*) hat auf die Rolle aufmerksam gemacht, welche die Ammoniakbildung bei der Fäulniss thierischer Stoffe spielen kann, in Beziehung auf die Salpetererzeugung. Er hat gezeigt, dass Ammoniak in der Salpetermutterlauge enthalten ist, und sucht es wahrscheinlich zu machen, dass auch der Stickstoff des Ammoniaks zur Bildung von Salpetersäure angewandt werden kann.

Bildung des chlorsauren Kali's.

Otto**) hat die Richtigkeit der Angabe von Mackenzie geprüft, dass nämlich durch Einleiten eines mit atmosphärischer Luft oder mit Sauerstoff vermischten Chlorgases in eine alkalische Flüssigkeit mehr chlorsaures Kali erhalten werde, als durch Einleiten eines reinen Chlorgases, oder dass unterchlorigsaure Salze dadurch höher oxydirt würden (Jahresb. 1840 S. 234). Dabei fand er, dass wenn man ein Gemisch von Chlorgas und atmosphärischer Luft in eine Lauge von kohlensaurem Kali leitete und die daraus wieder austretenden Gase sorgfältig von Kohlensäure und

*) Annal. der Pharmacie. XXIX. pag. 272.

**) Archiv der Pharmac. XIX. pag. 161.

Chlor befreite, indem man sie über Kalkmilch aufsammelte, diese im Anfange der Operation gewöhnliche atmosphärische Luft waren, dass aber in dem Maasse, wie die Operation fortging, die Luft immer reicher an Sauerstoffgas wurde, so dass sie am Ende ungefähr $\frac{1}{5}$ ihres Volums Sauerstoffgas enthielt. Hiernach scheint also wenig Grund vorhanden zu sein, Mackenzie's Angabe für richtig beobachtet zu halten.

Bereitung von kohlensaurem Kali aus schwefelsaurem Kali.

Landmann *) hat folgende Bereitung des kohlensauren Kalis aus den Rückständen von schwefelsaurem Kali, die in Scheidewasserfabriken abfallen, angegeben. Das Salz wird durch Schmelzen in einem eisernen Gefäss mit Kohlenpulver in Schwefelkalium verwandelt, dieses in rohem Holzessig aufgelöst und mit diesem das Alkali übersättigt. Die Flüssigkeit wird dann filtrirt, bis zur Trockne verdunstet und der dabei sich abscheidende Theer abgeschäumt, in einem eisernen Gefäss geschmolzen, um die brenzlichen Stoffe zu zerstören, in Alkohol aufgelöst und in die Lösung Kohlensäuregas geleitet, wobei, wie Pelouze gezeigt hat, reines kohlensaures Kali ausgefällt wird, worauf man den Alkohol über Kalihydrat abdestillirt und ihn wieder erhält, mit Zurücklassung von essigsaurem Kalk, der zur Bereitung von Essigäther anwendbar ist.

Ohne diesen Umweg wäre es doch am sichersten, die Essigsäure durch Glühen zu zerstören und aus dem Rückstande das Alkali mit Wasser auszuziehen.

---

*) Poggendorff's Annal. XLVI. pag. 65.

Weinsaures Kali mit Borsäure.

Soubeiran*) hat einige neue Versuche über den sogenannten Cremor tartari solubilis angestellt, welcher erhalten wird, wenn man saures weinsaures Kali mit Wasser und Borsäure kocht. Seine Versuche bestätigen die Bestimmung von Duflos dass zwei Verbindungen existiren, von welchen die eine die Formel $\dot{K}\bar{T} + \ddot{B}o\bar{T}$ und die andere die Formel $2\dot{K}\bar{T} + \ddot{B}o\bar{T}^2$ hat. Die erstere wird erhalten, wenn man 1 Atomgewicht $\dot{K}\bar{T}^2$ mit 1 Atomgewicht oder mit mehr Borsäure kocht und nach dem Eintrocknen des Salzes den Überschuss von Borsäure mit Alkohol auszieht. Die andere wird erhalten, wenn man Cremor tartari im Überschuss anwendet, wo dann nach der Auskrystallisirung dieses Überschusses die viel leichter lösliche Verbindung in der Mutterlauge zurückbleibt.

Zweifach antimonsaures Kali.

Figuier**) hat eine verbesserte Bereitungsmethode des zweifach-antimonsauren Kalis (des Antimonium diaphoreticum der Pharmaceuten, des Superstibiis kalica der Pharm. Sv.) angegeben. Man vermischt 1 Theil feingeriebenes metallisches Antimon mit 3 Theilen pulverisirten Salpeters, trägt das Gemisch in Portionen in einen Tiegel und erhitzt allmälig bis zur Oxydirung des Metalls; man erhält die Masse $1\frac{1}{2}$ Stunden lang in starkem Rothglühen, der Rückstand wird pulverisirt und mit 4 Theilen kalten Wassers übergossen, wodurch salpetrigsaures Kali und kohlensaures Kali ausgezogen werden, dann mehrere Male nach einander mit reinem Wasser ausgekocht, so lange sich dabei noch etwas auflöst. Hierbei bleibt

*) Annal. der Pharmac. XXXI. pag. 192.

**) Daselbst. XXX. pag. 238.

stets eine Portion zurück, die sich nicht mehr auflöst und welche zweifach-antimonsaures Kali ist, weniger rein und wegen Mangel an Basis nicht in neutrales, lösliches Salz verwandelt. Aus den erhaltenen Lösungen von neutralem antimonsauren Kali wird das Bistibiat durch einen Strom von Kohlensäuregas ausgefällt, wobei es in Gestalt eines blendend weissen Pulvers erhalten wird. Figuier hat das Präparat, so wie es nach mehreren verschiedenen Bereitungsmethoden erhalten wird, analysirt und gefunden, dass der Hauptbestandtheil stets zweifach-antimonsaures Kali ist, dass es aber auch antimonige Säure und Antimonoxyd enthält, wenn die Salpeter-Quantität nicht im Überschuss genommen wird. Das mit Kohlensäuregas gefällte ist vollkommen rein, und besteht, wie schon Guibourt vor ihm dargethan hatte, aus $\dot{K}\ddot{S}b^2 + 6\dot{H}$.

Buchner d. Ä.*) hat die Richtigkeit von Figuier's Angaben bestätigt und gezeigt, dass bei einem Zusatz von kohlensaurem Kali zu dem Gemisch von Antimon und Salpeter vor der Verpuffung der Rückstand, welcher bei dem Auskochen mit Wasser unaufgelöst bleibt, geringer wird. Das Unaufgelöste darf nicht als Arzneimittel angewandt den, es ist unwirksam und enthält ausserdem die Oxyde von Metallen, mit denen das Antimon verunreinigt sein kann, z. B. von Eisen und Blei. Buchner schlägt vor, das Bistibiat mit Essigsäure auszufällen, indem man diese bis zur genauen Neutralisirung des Alkalis zumischt. Dies ist jedoch kostspieliger, als die Fällung mit Koh-

*) Buchner's Repert. XVI. pag. 145.

lensäure, wenn man diese aus kohlensaurer Kalkerde mit der jetzt im Handel vorkommenden billigen unreinen Salzsäure entwickelt. Unter Beachtung gleicher Vorsicht würde man anstatt der Essigsäure auch destillirte und verdünnte Schwefelsäure oder eine reine Salzsäure eben so vortheilhaft anwenden können; aber die Kohlensäure hat den Vorzug, dass der Mangel an Genauigkeit des Arbeiters auf keine Weise die richtige Beschaffenheit des Präparats ändert.

Kalium-Sulfantimonit.

Kohl*) hat die Bereitung von Kalium-Sulfantimonit angegeben. Man schmilzt 100 Th. pulverisirtes Schwefelantimon mit 274 Th. Schwefelkalium, $\acute{K}$, löst den Rückstand in luftfreiem Wasser, versetzt die Lösung mit ein wenig Alkohol, damit das Ungelöste sich abscheide und die Flüssigkeit klar werde, verdunstet das abgegossene klare Liquidum durch Kochen über fein pulverisirtem metallischen Antimon und lässt es sich nach einer gewissen Concentrirung klären. Dann wird es abgegossen und weiter bis zur dünnen Syrupsconsistenz verdunstet. Alles dieses muss bei Abschluss der Luft geschehen. Scheidet sich dabei Schwefelantimon ab, so muss zu dessen Wiederauflösung ein wenig Kalihydrat zugesetzt werden. Beim Erkalten schiesst das Salz in farblosen, rhomboidalen, auf verschiedene Weise zusammengewachsenen Blättern an, die man auspresst und über Schwefelsäure trocknet. Das Salz wird auch erhalten, wenn man gefälltes Schwefelantimon in der Kälte in einer Lösung von $\acute{K}$ bis zur Sättigung auflöst. Das Salz schmeckt hepatisch und

*) Archiv der Pharmac. XVII. pag. 257.

unangenehm. Beim Ausschluss der Luft erhitzt, wird es unter Abgabe von Wasser braun, aber es schmilzt nicht bei der Temperatur, in welcher Glas erweicht. Nach dem Erkalten ist es pomeranzengelb, und löst sich mit unbedeutender Trübung in Wasser wieder auf. Das krystallisirte Salz ist unlöslich in wasserfreiem Alkohol, aber löslich in wasserhaltigem und um so mehr, je wasserhaltiger er ist. In der Luft zerfliesst es langsam. Von Wasser wird es leicht aufgelöst und die Lösung zersetzt sich bald. Beim Kochen löst die Lösung Schwefelantimon auf, beim Erkalten fällt dann eine Menge Kermes nieder. Aus einer concentrirten Lösung in Wasser wird das Salz durch wasserfreien Alkohol in flüssigen ölartigen Tropfen gefällt. Verdünnte Säuren und die Bicarbonate der Alkalien fällen daraus Schwefelantimon als orangerothes Pulver, die Carbonate der Alkalien fällen es mit Kermesfarbe. Nach einer Analyse, deren Einzelheiten nicht angeführt worden sind, soll das Salz bestehen aus 69,339 Schwefelkalium, 8,536 unterantimonigen Sulfid und 23,125 Wasser, berechnet zu der gewiss wahrscheinlichen Formel $\acute{K}^5 \overset{'''}{Sb}{}^2 + 10\dot{H}$. Aber hier ist ein Fehler in der Rechnung begangen, denn wenn die Analyse richtig wäre, so würde die Formel ziemlich nahe $\acute{K}^{25} \overset{'''}{Sb} + 50\dot{H}$ sein. Die Atomzahl des Kalis ist nämlich 10 Mal grösser in der Analyse als in der Formel.

Salze von Natrium. Natrium-Sulfantimonit.

Auf dieselbe Weise hat er auch das Natriumsalz bereitet. Es krystallisirt in Tetraëdern und, wenn es aus einer sehr concentrirten Lösung anschiesst, in federartig vereinigten Nadeln, die

sich ins Gelbe ziehen. Nach seiner Analyse besteht dieses Salz aus 20,897 Schwefelnatrium, 44,444 unterantimonigem Sulfid und 34,659 Wasser. Hieraus berechnet er die Formel: $\acute{N}a^4 \dddot{S}b + 3\dot{H}$. Aber die Zahlen nähern sich ganz gut der Formel: $\acute{N}a^2 \dddot{S}b + 16\dot{H}$. Inzwischen hat auch Kircher*) dieses Salz hervorzubringen gesucht. Er bereitete es aus krystallisirtem Schwefelnatrium (S. 81) und löste in diesem die Hälfte seines Gewichts Schwefelantimon, das auf nassem Wege bereitet worden war, durch Kochen in sauerstofffreier Luft auf. Während des Kochens und noch mehr während der Verdunstung der Flüssigkeit schied sich metallisches Antimon ab. Es wurde dasselbe krystallisirte Salz erhalten, welches Kohl beschrieben hat. Das Schwefelantimon, welches Säuren daraus fällten, wurde mit Wasserstoffgas analysirt und dadurch als Antimonsulfid, $\dddot{S}b$, erkannt. Zwei Analysen wurden mit dem Salze angestellt und diese gaben:

	Gefunden 1.	Gefunden 2.	Atome	Berechnet.
Schwefelnatrium	23,44	22,76	3	23,267
Antimonsulfid .	41,43	41,57	1	41,277
Wasser	34,62	35,73	20	35,456,

$= \acute{N}a^3 \dddot{S}b + 20\dot{H}$. Der von Kircher beobachtete Umstand, dass sich bei der Bereitung des Salzes metallisches Antimon niederschlägt, macht es zweifelhaft, ob sich Sulfantimonite von Alkalien hervorbringen lassen.

Natron-Bicarbonat.

Mohr**) hat beobachtet, dass das krystallisirte

*) Archiv der Pharmacie. XXXI. pag. 341.

**) Daselbst. XXIX. pag. 368.

kohlensaure Natron bei der Bereitung des Natron-Bicarbonats die Kohlensäure im Anfange der Operation sehr schwierig und nach einer Weile mit einer solchen Heftigkeit aufnimmt, dass es sich dabei erhitzt und das Gas eben so rasch absorbirt, als es entwickelt wird. Vermuthlich ist davon die erhöhte Temperatur die Ursache. Um das Natron ohne allen Verlust von Kohlensäure zu sättigen, wendet er einen Gasentwickelungs-Apparat an, der nach demselben Princip construirt ist, wie die gebräuchliche Zündmaschine mit Wasserstoffgas und Platin. Er sprengt von einer cylindrischen Flasche den Boden ab, verschliesst den Hals der Flasche mit einem Kork, durch welchen ein kurzes Glasrohr geht, welches im Innern mit dem Kork endigt und dessen ausserhalb des Halses befindliche Öffnung in einen messingenen Hahn gekittet ist, versehen am anderen Ende mit einem Glasrohr, welches das Gas in das Gefäss führt, worin es gebraucht werden soll. Die Flasche wird mit dem Halse nach unten gekehrt, mit Stücken von Kreide, Marmor oder Kalkstein gefüllt und darüber ein mit einem Kupferdrahtgewebe ausgefüllter Kupferring oder, im Nothfall, auch eine Holzplatte befestigt, welche die Kalkstücke zurückhalten, wenn man die Flasche wieder umkehrt. Sie wird nun, mit dem Halse nach oben, in ein weiteres Gefäss gebracht, in welches man verdünnte Salzsäure giesst, die etwas mehr beträgt, als erforderlich ist, um sich zwischen den Kalkstücken in der Flasche hinaufzudrücken. Es ist dann klar, dass wenn der Hahn geöffnet wird, so dass sich die Flasche mit der Säure anfüllt, und der Hahn dann wieder zugedreht wird, die Säure

nun wieder aus der Flasche ausgetrieben wird und die Gasentwickelung von selbst aufhört. Man hat also einen Apparat, der stets fertig ist, um Kohlensäure zu entwickeln und mit dem man durch stärkeres oder schwächeres Umdrehen des Hahns den Strom von Kohlensäuregas mässigen kann, was in einem Laboratorium von grossem Werth ist.

Inzwischen scheint mir dieser Apparat auf die Weise vereinfacht werden zu können, dass man, anstatt an der Flasche den Boden abzusprengen, mittelst eines Grabstichels und Terpenthinöl in den tiefsten Theil des Bodens Löcher bohrt, die Flasche dann mit kohlensaurem Kalk füllt und wie vorhin angegeben anwendet. Der Hals der Flasche wird in eine Messinghülse gekittet, in welche ein Hahn eingeschraubt ist, der dann in der Mitte eines Deckels von Holz oder Metall, der das Gefäss mit der Säure bedeckt, dauerhaft befestigt wird.

Wenn man den Apparat zum ersten Male füllt, so muss alle atmosphärische Luft mit Kohlensäuregas daraus ausgetrieben werden.

Das Gefäss, worin das kohlensaure Natron mit Kohlensäuregas gesättigt werden soll, muss oben so weit sein, dass der sich bildende Kuchen ganz herausgenommen werden kann, weil er zu hart ist, als dass er sich im Glasgefässe zerbrechen lässt. Wie ein solches Gefäss luftdicht verschlossen werden soll, ist nicht angegeben. Sobald die atmosphärische Luft aus dem Natrongefäss ausgetrieben ist, wird dieses verschlossen und der Apparat in Thätigkeit gelassen. Er bedarf dann keiner anderen Aufsicht, als dass man, im Fall die Absorption schneller vor sich gehen sollte als die Gasentwickelung, den Hahn verschliesst, um

das Hinaufziehen der Säure in die Röhre zu verhindern.

Schwefelsaures Lithion.

Wittstein *) hat auf die Anwendung des in Baiern häufig vorkommenden Minerals, welches Triphylin genannt worden ist (Jahresber. 1836 S. 211), zur Bereitung von Lithionsalzen aufmerksam gemacht. Dieses Mineral ist eine basische Verbindung von phosphorsaurem Lithion mit phosphorsaurem Manganoxydul und Eisenoxydul. 8 Unzen Triphylin werden zu Pulver gerieben und dann mit 3 Unzen Salpetersäure von 1,23 specif. Gewicht behandelt, indem man sie in einem Mörser damit reibt, weil das Mineral leicht zusammenbackt. Darauf werden 6 Drachmen Schwefelsäure zugesetzt und das Ganze zur völligen Trockne verdunstet. Dabei verbindet sich die Schwefelsäure mit dem Lithion und die Phosphorsäure bleibt mit den Metalloxyden verbunden unlöslich zurück. Wasser zieht nun schwefelsaures Lithion aus mit ein wenig schwefelsaurem Manganoxydul, was durch Ammoniumsulfhydrat zersetzt wird, worauf man die Flüssigkeit filtrirt, verdunstet und das zurückbleibende Salz schmilzt. Kaltes Wasser löst es nun mit Zurücklassung von ein wenig eisenhaltigem schwefelsauren Kalk auf. Die Lösung enthält noch ein wenig schwefelsauren Kalk, der mit oxalsaurem Ammoniak ausgefällt werden kann. Man erhält 1 Unze reines Salz.

Dieses Salz schmilzt leicht. Arfvedson gab anfangs an, dass es nur bei einer Verunreinigung mit Gyps leicht schmelzbar sei. Dieser Angabe widerspricht Wittstein bestimmt, und, wofern

*) Buchner Repert. Z. R. XV. pag. 366.

in dem Salze, welches er geprüft hat, keine Phosphorsäure enthalten war, was er nicht untersucht zu haben scheint, so kann dieser Widerspruch daraus erklärt werden, dass Arfvedson niemals ein von Natron befreites Lithion gehabt habe, welches die Schmelzbarkeit bedeutend verändern kann. Das Salz krystallisirt nicht durch Abkühlung, sondern während der Verdunstung in gelinder Wärme, wobei es grosse farblose Tafeln bildet, die 1 Atom Krystallwasser enthalten. 100 Theile Wasser von $+18^{0}$ lösen 42,8 Th. krystallisirtes und 34,6 Th. wasserfreies Salz auf.

Chlorlithium kann allerdings auf entsprechende Weise aus dem Triphylin bereitet werden, aber er hält es in jeder Hinsicht für zweckmässiger, dasselbe aus dem vorhergehenden Salz mittelst Chlorbarium darzustellen.

Ammoniak. Haloidsalze davon.

Bineau*) hat seine Versuche über die Verbindungen des Chlorcyans und Bromcyans mit Ammoniak, die im vorigen Jahresbericht S. 254 angeführt wurden, wieder aufgenommen und weiter ausgeführt.

Chlorcyanammoniak. Bekanntlich giebt es zwei isomerische Chlorcyane. Das eine davon wird erhalten, wenn man Quecksilbercyanid und trocknes Chlorgas im Dunkeln auf einander wirken lässt. Dieses ist gasförmig und besteht aus 1 Volum Cyangas und 1 Vol. Chlorgas, verbunden ohne Condensation zu 2 Volumen Chlorcyan. Das andere entsteht, wenn wasserfreie Cyanwasserstoffsäure und trocknes Chlorgas dem Einfluss des directen Sonnenlichts ausgesetzt werden. Es ist fest, krystallisirt und besteht aus $1\frac{1}{2}$ Volumen von

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXX. pag. 251.

jedem Salzbilder, condensirt von 3 Volumen zu 1 Volum in Gasform (Jahresber. 1840 S. 195). Bineau hatte die Absicht, durch ihre Verbindung mit Ammoniak einige Kenntniss von ihren weiteren Verschiedenheiten zu erlangen. Wir wollen das gasförmige *a* Chlorcyan und das krystallisirte *b* Chlorcyan nennen.

a Chlorcyanammoniak, dessen Bereitung und Zusammensetzung, $\text{NH}^3\text{Cy} + \text{NH}^3\text{Cl}$, im vorigen Jahresberichte S. 255 angeführt wurde, soll nach seinen späteren Versuchen weder durch kaltes noch durch kochendes Wasser zersetzt werden. Es röthet Lackmuspapier. Trocknes Salzsäuregas entzieht ihm nicht den Ammoniakgehalt. Durch Übergiessen mit flüssiger Salzsäure entsteht keine Gasentwickelung. Von Schwefelsäure wird es aufgelöst, wobei sich Salzsäuregas entwickelt, aber keine Kohlensäure bildet. Salpetersäure zersetzt es schwierig mit Entwickelung von Kohlensäure, Salzsäure, wenigem Chlor und Stickoxydgas. Kali entwickelt daraus Ammoniak. Bei der trocknen Destillation lässt es Melon zurück, welches Bineau analysirt und damit übereinstimmend zusammengesetzt gefunden hat.

b Chlorcyanammoniak wird erhalten, wenn man pulverisirtes *b* Chlorcyan an einem kalten Ort in trocknem Ammoniak 24 Stunden lang verweilen lässt. Es besteht aus 73,0 Th. Chlorcyan und 27,0 Th. Ammoniak, was 1 Vol. *b* Chlorcyangas und 4 Vol. Ammoniakgas entspricht (die Sättigungscapacität dieser Modificationen ist also verschieden. Man vergleicht sie am leichtesten durch das Verhältniss des Volums von Chlor zu dem des Ammoniaks, welches bei der Modification

$a = 1:4$ und bei der Modification $b = 1:2{,}66$ ist, woraus es wahrscheinlich wird, dass der eine von den Salzbildern mit Ammoniak gesättigter ist, als der andere, z. B. wenn A ein Doppelatom Ammoniak bedeutet, so ist die Formel $= 3ACl + A^2Cy^3$). Die Verbindung ist fest, weiss, geruchlos und ohne bestimmten Geschmack. Sie verändert sich nicht in der Luft, verträgt $+130^0$ ohne Zersetzung, giebt bei der trocknen Destillation ohne zu schmelzen, Salzsäure und Salmiak und schmilzt darauf zu einer weissen Masse, die bei weiter fortgesetzter Hitze Ammoniak ausgiebt, und Melon zurücklässt. Sie röthet Lackmus weit schwächer und langsamer, als die vorhergehende. Wasser löst sehr wenig oder nichts davon auf, es bekömmt davon jedoch die Eigenschaft, durch Silbersolution getrübt zu werden. Von Schwefelsäure wird es unter Entwickelung von reinem Salzsäuregas aufgelöst. Salpetersäure wirkt in der Kälte langsam darauf ein und verwandelt sie in einigen Stunden in Cyanursäure. Salzsäure hat wenig Wirkung darauf. Kali löst sie mit Entwickelung von Ammoniak auf.

Es ist in der That zu bedauern, das Bineau nicht die Producte von allen diesen Metamorphosen durch Wärme, Säuren und Alkalien genauer studirt hat.

Bromcyanammoniak. Ausser der im vorigen Jahresberichte S. 255 angeführten Verbindung, welche 3 Atome Ammoniak auf 1 Atom Bromcyan enthält, giebt es noch eine andere, welche fest ist, während die andere eine flüssige Form hat. Die flüssige Verbindung wird erhalten, wenn man Bromcyan in Ammoniakgas verweilen lässt,

bis alle Absorption aufgehört hat. Das Ammoniak wird im Anfange rasch absorbirt, bis das Bromcyan anfängt zu schmelzen, dann fährt die Absorption langsamer fort, so dass zur völligen Sättigung längere Zeit erfordert wird. Man erhält eine farblose, stark nach Ammoniak riechende Verbindung, die aus 50,4 Bromcyan und 49,6 Ammoniak oder in Gasform berechnet, aus 1 Vol. Bromcyangas und 6 Volum Ammoniakgas besteht. Sie ist wenig beständig. 2 Atome Ammoniak (4 Volumen) dunsten daraus in der Luft sehr schnell ab, wobei das gerade gesättigte Bromcyan-Ammoniak in fester Gestalt zurückbleibt. In gelinder Wärme geschieht dies noch schneller. Durch Abdunstung in der Luft entstanden, bildet es feine farblose Nadeln, die durch Wärme weiss und pulverförmig werden. Es ist geruchlos, schmeckt höchst stechend, schmilzt bei einer viel höheren Temperatur, aber vor dem Glühen, kocht dann und entwickelt anfänglich Ammoniak; dann Bromammonium, und lässt Melon zurück. Es ist löslich in Wasser und kann durch Verdunstung daraus wieder erhalten werden. Die Lösung in Wasser giebt mit Silberauflösung einen gelblichen käsigen Niederschlag. Salpetersäure entwickelt Brom aus dem trocknen Salze, und Schwefelsäure sowohl Brom als auch Bromwasserstoffsäure. Salzsäure löst es ohne Gasentwickelung auf. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus 75,3 Bromcyan und 24,7 Ammoniak $= \text{N̶H̶}^3\text{Br} + \text{N̶H̶}^3\text{Cy}$.

Cyanammonium.

Einige Versuche mit Cyanammonium bestätigten auf experimentellem Wege, was man vorher aus theoretischen Gründen mit aller Sicherheit schliessen konnte, dass nämlich dieses Salz aus

gleichen Volumen Ammoniakgas und Cyanwasserstoffsäuregas besteht, verbunden ohne Condensation zu 2 Volumen Cyanammoniumgas.

Ammonium-sulfhydrat und freies Schwefelammonium.

Bineau hat seine Untersuchung auch auf die Verbindungen zwischen Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas ausgedehnt. Werden sie bei gewöhnlichen Lufttemperaturen vermischt, so verdichten sie sich einander zu gleichen Volumen, und das angeschossene krystallinische Product ist Ammoniumsulfhydrat, in wie grossem Überschuss das Ammoniakgas auch vorhanden sein mag. Kühlt man aber das Gefäss, worin die Condensirung geschieht auswendig bis wenigstens zu — 20° ab, so condensirt sich noch 1 Volum Ammoniakgas, und man erhält Schwefelammonium $= NH^4$ S, welches sich jedoch im Ansehen wenig von dem Ammoniumsulfhydrat unterscheidet. Bei — 18° erhält es sich in der Luft. Es reagirt dann stark alkalisch auf Lackmus; aber, sobald sich die Temperatur zu erhöhen anfängt, geht Ammoniakgas weg, mit Zurücklassung von Ammoniumsulfhydrat.

Ammoniak-Sulfarsenit.

Bineau hat die Quantität von Ammoniak bestimmt, welche von arsenigen Sulfid aufgenommen wird, wenn dieses mit trocknem Ammoniakgas sättigt. Die erhaltene Verbindung enthält 6½ Procent Ammoniak, entsprechend der Formel $NH^3 + 2\overset{\prime\prime\prime}{As}$. Das Ammoniak kann in der Wärme ausgetrieben werden.

Ammoniak-Sulfophosphit.

Er schmolz ferner Schwefel und Phosphor in dem Verhältniss zusammen, dass sie $\overset{\prime\prime\prime}{P}$ bilden, und liess sich dieses mit Ammoniakgas sättigen, was so langsam vor sich ging, dass er erst nach 6 Monaten die Verbindung vollendet betrachtete. Die Verbindung enthielt 17,5 Procent Ammoniak,

was der Formel $\overline{N}H^{5}\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{\overline{P}}$ so nahe entspricht, dass die Rechnung hiernach 17,72 Ammoniak giebt. Sie ist fest, gelblich, schmeckt hepatisch, wird in der Luft feucht und entwickelt Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Bei der trocknen Destillation erweicht sie, ohne zu schmelzen, entwickelt Schwefelwasserstoffgas, giebt ein Sublimat von Ammoniumsulfhydrat, und darauf Schwefelphosphor; in der Retorte bleibt Phosphorstickstoff zurück. Mit Wasser behandelt, giebt sie phosphorigsaures Ammoniumoxyd, Ammoniumsulfhydrat und Ammonium-Sulfophosphit. Aber wodurch die Gegenwart des letzteren, eines noch unbekannten Körpers, erkannt wurde, wird nicht angegeben.

Wasserfreies schwefelsaures Ammoniak.

H. Rose [1]) hat eine neue Bereitungsmethode des wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks angegeben, die dasselbe in grösserer Menge und leichter liefert, als die früher angegebene. Nach dieser lässt man die wasserfreie Schwefelsäure trocknes Ammoniakgas einsaugen. Aber dabei bildet sich ein Gemisch von neutralem und saurem Salz, von denen das erstere pulverförmig und das letztere hart und gummiähnlich ist. Das letztere macht den grössten Theil aus und sättigt sich mit Ammoniakgas äusserst schwierig. Die neue Methode besteht darin, dass man diese Masse in neutrales Salz verwandelt, auf folgende Weise: das in dem Gefäss übrig gebliebene Ammoniakgas wird mit wasserfreier atmosphärischer Luft ausgeblasen, was so lange fortgesetzt werden muss, bis die ausströmende Luft nicht mehr durch die Berührung mit einem mit Salzsäure befeuchteten

1) Poggendorff's Annal. XLVII. pag. 471.

Stabe nebelig wird; da Ammoniak, was zurückbleibt, die Bildung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd veranlasst.

Dann wird das Salz in Wasser aufgelöst; aber da die wasserfreie Säure sich stark erhitzt und dann ebenfalls die Bildung des erwähnten Salzes veranlasst, so wird die Flasche in Wasser und darüber eine Glasglocke gesetzt. Das Salz zieht dann allmälig Feuchtigkeit aus der Luft an, ohne dass es sich erhitzt, worauf die Lösung in aufgegossenem kalten Wasser leicht vor sich geht. Sie wird mit kohlensaurer Baryterde gesättigt, welche die Schwefelsäure ausfällt, und, wenn sie nicht mehr Lackmuspapier röthet, filtrirt und verdunstet, anfangs bei + 50° (durch Kochen fängt das Salz an in Ammoniumsalz überzugehen) und am Ende in der Evaporationsglocke über Schwefelsäure. Sie setzt dann das Salz, wenn der Versuch einigermaassen im Grossen geschah, in ½ Zoll langen Krystallen ab, die herausgenommen werden müssen, weil das zuletzt Übrigbleibende zu einer unregelmässig angeschossenen, unveränderten Salzmasse eintrocknet. Die Form dieser Krystalle ist von Gustav Rose[1]) genauer beschrieben und gezeichnet worden. Sie ist deswegen merkwürdig, weil sie das erste bekannte Beispiel von Hemiedrie von einem Quadratoctaeder mit parallelen Flächen darstellt.

Rose schlägt vor, die Ammoniakverbindungen *Ammonsalze* zu nennen, z. B. Sulphat-Ammon, Sulphit-Ammón u. s. w., um der Verwechselung vorzubeugen, die dadurch entstehen kann, dass die Ammoniumsalze gewöhnlich Ammoniaksalze

[1]) Poggendorff's Annal. XLVII. pag. 476.

genannt werden. Besser wäre es gewiss, sich an die richtigen Namen zu gewöhnen und *Ammoniaksalze* diejenigen zu nennen, welche Ammoniak enthalten, und *Ammoniumoxydsalze*, welche Ammoniumoxyd enthalten. Aber es wird allerdings langer Zeit bedürfen, bevor man sich daran gewöhnt haben wird. Rose's Benennung ist ein leichter Ausweg, der Verwechselung vorzubeugen, aber man darf doch niemals sich zu bemühen versäumen, zu dem Principmässigen zu gelangen.

In einer späteren Abhandlung *) hat er jedoch gezeigt, dass das Salz, welches durch Sättigung der wasserfreien Schwefelsäure mit Ammoniak erhalten wird, in verschiedener Hinsicht abweicht von dem aus Wasser angeschossenen, nach der letzteren Methode erhaltenen Salze. Das erstere oder das durch völlige Sättigung der wasserfreien Schwefelsäure mit Ammoniakgas erhaltene Salz ist pulverförmig und zeigt unter dem zusammengesetzten Microscop nicht die geringste Spur von krystallinischer Textur in den kleinsten Theilen, die alle runde Kugeln von gleicher Grösse sind. Die Auflösung desselben in Wasser widersteht kräftig der Einwirkung von Reagentien, so dass man z. B., wenn Weinsäure oder Traubensäure in die Lösung der Salze gegossen werden, aus der Lösung des pulverförmigen Salzes weit mehr zweifach-weinsaures oder traubensaures Ammoniak gefällt erhält, als aus der Lösung des krystallisirten Salzes. Chlorbarium bewirkt in der Auflösung beider Salze einen geringen Niederschlag; wird die Flüssigkeit davon abfiltrirt, so erhält sich die von dem krystallisirten Salze Monate lang

*) Poggendorff's Annal. XLIX. pag. 183.

klar, aber die des pulverförmigen Salzes trübt sich unaufhörlich und setzt schwefelsaure Baryterde ab, bis sie endlich vollständig zersetzt ist. Man erkennt daraus, dass die Verbindung in dem pulverförmigen Salze weniger beständig ist, als in dem krystallisirten. Im Übrigen ist ihre Zusammensetzung vollkommen gleich.

Rose hat vorgeschlagen, das krystallisirte Salz Parasulfat-Ammon zu nennen. Er hat ferner gefunden, dass dieses Salz bei der Auflösung in Wasser und Verdunstung über Schwefelsäure theilweise zersetzt wird und, nachdem das unveränderte Salz auskrystallisirt ist, eine Mutterlauge giebt, die schwach sauer reagirt und zu einer unregelmässigen zerfliesslichen Krystallkruste eintrocknet. Man kann aus der Mutterlauge die freie Säure mit kohlensaurer Baryterde wegnehmen und dann nach dem Eintrocknen über Schwefelsäure das Salz neutral bekommen, aber dies behält seine Eigenschaft zu zerfliessen. Diese Verbindung besteht aus 61,93 Schwefelsäure, 27,79 Ammoniak und 7,28 Wasser, d. h. es ist ein Doppelsalz von 1 Atom schwefelsaurem Ammoniumoxyd und 1 Atom schwefelsaurem Ammoniak $= \dot{N}H^4 \dddot{S} + NH^3 \dddot{S}$. — Es ist klar, dass die Ansichten, welche ich im vorigen Jahresberichte S. 390 über das Verhalten der wasserfreien und wasserhaltigen Weinsäure angeführt habe, auch hier ihre Anwendung finden zur Erklärung der Ursache der verschiedenen Verhältnisse von schwefelsaurem Ammoniak und von schwefelsaurem Ammoniumoxyd.

Kohlensaures Ammoniak.

H. Rose*) hat die Verbindungen der Kohlen-

*) Poggendorff's Annal. XLVI. pag. 353.

säure mit Ammoniak ausführlich studirt und dabei mehrere vorher unbekannte Verbindungsgrade entdeckt. Die Zusammensetzung derselben wurde auf folgende Weise bestimmt: das Salz wurde mit Alkohol, dem Salzsäure zugesetzt war, übergossen und dadurch in Chlorammonium verwandelt. Durch Vermischung mit einer Lösung von Platinchlorid in Alkohol wurde dann daraus Ammoniumplatinchlorid gefällt und das was die Lösung davon zurückgehalten haben konnte, durch Zusatz von Äther abgeschieden. Der Niederschlag wurde mit einem Gemisch von Alkohol und Äther gewaschen, vorsichtig geglüht, bis davon nur noch metallisches Platin übrig war, und aus diesem die Quantität von Ammoniak berechnet. Die Kohlensäure wurde dadurch bestimmt, dass man das Salz in Wasser löste, die Lösung mit Chlorbarium und darauf mit kohlensäurefreiem Ammoniak vermischte, so lange noch ein Niederschlag entstand. Die Fällung geschah in Flaschen, die verschlossen und wenigstens 12 Stunden lang stehen gelassen wurden, damit sich der kohlensaure Baryt völlig absetze, wozu er langer Zeit bedarf. Aus dem gewaschenen Niederschlage wurde der Kohlensäuregehalt berechnet. Das fehlende war Wasser.

1. *Kohlensaures Ammoniak* (wasserfreies). Dieses Salz wurde bereitet, analysirt und vollkommen dem bisher bekannt gewesenen Verhältniss, $= NH^3 C$, entsprechend zusammengesetzt gefunden. Sein specif. Gewicht in Gasform wurde durch Versuche $= 0,9048$ gefunden. Berechnet nach 1 Vol. Kohlensäuregas und 2 Vol. Ammo-

niak, verbunden zu 3 Vol. kohlensauren Ammoniaks, ist es = 0,9023.

Dieses Salz kann unverändert sublimirt werden. Durch Wasser wird es sogleich in kohlensaures Ammoniumoxyd metamorphosirt, eine Verbindung, die in trockner Form noch nicht hat dargestellt werden können.

Salzsäuregas wirkt in der Kälte nicht darauf ein. Wird das Salz aber nur an einem Punkt erhitzt, so pflanzt sich von diesem aus die Zersetzung fort, und man erhält Salmiak und Kohlensäuregas. Trocknes Chlorgas wirkt bei gewöhnlicher Lufttemperatur schwierig darauf ein, aber es bringt Salmiak, Kohlensäuregas und Stickgas damit hervor. Wasserfreies schwefligsaures Gas und Schwefelsäure-Dämpfe verwandeln sich damit unter Entwickelung von Kohlensäuregas in die Ammoniaksalze dieser Säuren.

2. *Kohlensaures Ammoniumoxyd*, $\dot{N}H^4\ddot{C}$, kann in fester Gestalt nicht dargestellt, aber in Auflösung leicht erhalten werden, wenn man die Lösungen des kohlensauren Ammoniumoxyds mit überschüssiger Kohlensäure kocht, wobei Kohlensäure weggeht. Überlässt man dann die Lösungen zur Concentrirung der freiwilligen Verdunstung, so geht Ammoniak weg, und man erhält Bicarbonat.

Das neutrale Salz, welches nach Hünefeld's Vorschrift durch Kochen des kohlensauren Ammoniaks mit Alkohol sublimirt erhalten wird, ist nicht reines neutrales kohlensaures Ammoniumoxyd, und es kann über Kalihydrat oder Chlorcalcium im luftleeren Raume nicht getrocknet werden, weil das Ammoniumsalz flüchtiger ist, als

der Alkohol, und auch ausserdem freies Ammoniak weggeht.

Dasselbe Salz kann trocken erhalten werden, wenn man das gewöhnliche im Handel vorkommende Sesquicarbonat bis zu einer gewissen gelinden Temperatur erhitzt in einer Retorte, an die ein langes Glasrohr gekittet ist, wobei dann zuerst Kohlensäuregas weggeht, während in dem Rohr ein Sublimat in Krystallen anschiesst, welches dieses Salz ist. Bei einer höheren Temperatur wird das Sesquicarbonat wenig verändert sublimirt. Bei gleichen Vorsichtsmaassregeln erhält man dasselbe Salz aus Salmiak und wasserfreiem kohlensauren Natron. Dieses Salz wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlensäure .	50,09	2	50,32
Ammoniak . .	39,27	2	39,20
Wasser . . .	10,64	1	10,28

Es ist also $= \bar{N}H^5 \ddot{C} + \bar{N}\dot{H}^4 \ddot{C}$, oder es besteht aus 1 Atom kohlensaurem Ammoniak und 1 Atom kohlensaurem Ammoniumoxyd. Es kann wenig verändert sublimirt werden, aber es verliert jedes Mal ein wenig Ammoniak.

3. *Sesquicarbonat von Ammoniumoxyd* ist die im Handel vorkommende Verbindung. Es wurde bei der Analyse so zusammengesetzt gefunden, wie man allgemein angenommen hat, nämlich $= 2\,\bar{N}\dot{H}^4 + 3\,\ddot{C}$. Es ist ein Doppelsalz, zusammengesetzt aus 1 Atom neutralem und 1 Atom zweifach kohlensaurem Ammoniumoxyd, $= \bar{N}\dot{H}^4\ddot{C} + \bar{N}\dot{H}^4\ddot{C}^2$; was am besten dadurch bewiesen wird, dass, wenn man es mit kleinen Quantitäten Wassers wieder-

holt behandelt, sich das neutrale Salz zuerst auflöst und das Bicarbonat dabei grösstentheils zurückbleibt.

4. Wird dieses Salz in einer Retorte anhaltend gelinde erbitzt, so giebt es, auf die vorhin angeführte Weise, Kohlensäure, das flüchtige Sublimat von den beiden neutralen Carbonaten und in der Wölbung und dem Hals der Retorte ein Sublimat, nach dessen beendigter Bildung in dem untern Theil der Retorte eine klare Auflösung zurückbleibt, aus welcher beim Erkalten grosse, sechsseitige Tafeln anschiessen, die lange sich zu vermehren fortfahren. Um das Liquidum von dem Sublimat zu scheiden, muss die Retorte abgesprengt werden.

Man findet dann, dass das Liquidum, welches von den Krystallen als Mutterlauge erhalten wird, eine concentrirte Lösung von neutralem kohlensauren Ammoniumoxyd ist. Die Krystalle wurden auf folgende Weise zusammengesetzt gefunden:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlensäure . .	45,35	3	45,55
Ammoniak . .	23,69	4	23,56
Wasser	30,96	5	30,89,

$= \dot{N}H^4\ddot{C} + \dot{N}H^4\ddot{C}^2 + 3\dot{H}$. Das Salz verwittert in der Luft, behält aber seinen Wassergehalt in einem verschlossenen Gefäss.

Dieses Salz muss ohne so grossen Umweg erhalten werden können, wenn man das Sesquicarbonat in einer ganz angefüllten und verschlossenen Flasche in der Wärme in concentrirtem neutralen kohlensauren Ammoniumoxyd, was aus dem Sesquicarbonat und flüssigem kaustischen Ammoniak leicht bereitet werden kann, bis zur völli-

gen Sättigung der Flüssigkeit auflöst und dann die Lösnng langsam erkalten lässt.

5. Das vorhin erwähnte Sublimat, welches sich in der Wölbung der Retorte angesetzt hatte, ist eine andere Verbindung, zu deren Gewinnung in reinem Zustande es unbedingt nöthig ist, die Operation zu unterbrechen, so bald die Flüssigkeit in der Retorte klar geworden ist, weil dann Wasser und neutrales Salz daraus wegzudunsten anfangen. Sie bildet eine krystallische Kruste, die ganz wie das Sesquicarbonat aussieht. An Gewicht beträgt sie mehr als die Hälfte von dem angewandten Sesquicarbonat, und ohne grosse Vorsicht wird sie in den oberen und unteren Theilen der Kruste nicht von einigermaassen gleicher Zusammensetzung erhalten. Sie bestand aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlensäure . .	52,92	5	51,38
Ammoniak . . .	31,13	8	31,85
Wasser.	15,95	4	16,77,

$= NH^4\dot{C}^2 + 3NH^4\dot{C}$, oder aus 1 Atom Bicarbonat und 3 Atomen neutralem Salz.

6. Wird das eben erwähnte Salz einer ähnlichen Destillation, wie das Sesquicarbonat, unterworfen, und die Destillation unterbrochen, wenn sich die Flüssigkeit in der Retorte geklärt hat, so hat sich Kohlensäuregas entwickelt; man erhält in dem Rohr der Retorte ein Sublimat von $NH^3\dot{C} + NH^4\dot{C}$, in der Wölbung der Retorte ein bedeutendes Sublimat, und aus der Flüssigkeit schiesst ein Salz an, durch welches sie ganz erstarrt.

Das sublimirte Salz in der Wölbung hat folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlensäure . .	48,56	5	49,32
Ammoniak . . .	30,53	8	30,61
Wasser	20,91	5	20,07,

$= \ddot{N}H^4\ddot{C}^2 + 3\ddot{N}H^4\ddot{C} + \dot{H}$; es ist also dasselbe Salz wie das vorhergehende; aber es enthält 1 Atom Krystallwasser.

7. Das aus der Flüssigkeit abgesetzte Salz enthält:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlensäure . .	38,31	5	38,50
Ammoniak . . .	22,70	8	23,90
Wasser	38,99	12	37,60,

$= \ddot{N}H^4\ddot{C}^2 + 3\ddot{N}H^4\ddot{C} + 8\dot{H}$; es ist also noch dasselbe Salz aber mit 8 Atomen Krystallwasser.

8. *Bicarbonat von Ammoniumoxyd.* Dieses Salz kann mit dreierlei Wassergehalt dargestellt werden.

a. *Mit 2 Atomen Krystallwasser.* Man erhält es, wenn man das vorhergehende Doppelsalz mit 1 Atom Krystallwasser sublimirt. Neutrales Salz geht weg und schiesst in dem Halse der Retorte an, und das Bicarbonat sublimirt sich in der Wölbung. Es enthält:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlensäure . .	50,67	2	50,05
Ammoniak . . .	18,12	2	19,41
Wasser	31,21	3	30,54,

$= \ddot{N}H^4\ddot{C}^2 + 2\dot{H}$.

b. *Mit $1\frac{1}{2}$ Atomen Krystallwasser.* Dieses Salz wird erhalten, wenn man das Sesquicarbonat in eine Flasche wirft, die kochendes Wasser in grösserer Menge enthält, als zur Auflösung des Salzes erforderlich ist. Die Flasche wird sogleich

verschlössen, um die Entwickelung von Kohlensäuregas zu hemmen. Nach dem Erkalten schiesst das Salz daraus an, um so langsamer, aber desto grösser und regelmässiger, je mehr Wasser man genommen hat. Diese Krystalle sind ein und einaxig, und bilden vierseitige an den Kanten abgestumpfte Prismen, mit zweiseitiger, stumpfer, an den Kanten abgestumpfter Zuspitzung, die Ecken der Zuspitzung durch kleine sechsseitige Flächen ersetzt. Das Salz enthielt:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlensäure . .	52,82	4	52,73
Ammoniak . . .	20,31	4	20,45
Wasser	26,87	5	26,82,

$= 2\text{NH}^4\dot{C}^2 + 3\dot{H}$.

c. *Mit 1 Atom Wasser* ist die gewöhnliche Form desselben. Rose hat es in grösseren Krystallen angeschossen erhalten, die mit denen des Kali-Bicarbonats völlig isomorph waren.

9. Wird das Bicarbonat mit 3 Atomen Wasser sublimirt, so entwickelt sich ein wenig Kohlensäuregas und es sublimirt ein Salz, welches besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlensäure . .	47,70	7	46,71
Ammoniak . . .	19,41	8	20,71
Wasser	32,89	12	32,58,

$= \text{NH}^4\dot{C} + 3\text{NH}\dot{C}^2 + 8\dot{H}$.

10. Wird die Auflösung des Sesquicarbonats oder Bicarbonats in Wasser über Schwefelsäure im luftleeren Raume mit so regulirtem Druck unter der Glocke verdunstet, dass die Flüssigkeit nicht ins Brausen geräth, so schiessen daraus kleine Krystalle an, die man heraus nimmt, ehe

die Flüssigkeit völlig verdunstet worden ist. Dabei verdunstet im Anfange kohlensaures Ammoniumoxyd, dessen Ammoniak von der Säure aufgenommen wird, wodurch in der Glocke eine Atmosphäre von Kohlensäuregas entsteht, aus der ein Theil desselben von der Salzlösung eingesogen wird, wobei sich in derselben ein an Kohlensäure reicheres Salz bildet, als das Bicarbonat. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlensäure . .	55,83	18	55,65
Ammoniak . . .	19,12	16	19,19
Wasser	25,05	20	25,16,

$= \text{NH}^4\dot{C}^4 + 7\text{NH}^4\dot{C}^2 + 12\dot{H}$. Die überschüssige Kohlensäure ist in diesem Salze so lose gebunden, dass sie in der Luft und selbst in einem verschlossenen Gefäss allmälig daraus entwickelt wird. Da es hiernach scheinen will, dass wirklich ein Quadricarbonat existirt, so ist es zu bedauern, dass die Verdunstung einer gesättigten Auflösung über Schwefelsäure nicht in einem mit Kohlensäuregas gefüllten Behälter, der aus einem anderen Gefäss Kohlensäuregas einsaugen konnte, um das von der Flüssigkeit absorbirte zu ersetzen, versucht wurde, wobei vielleicht die ganze Salzmasse in das Quadricarbonat übergegangen sein würde.

Ich bin in diesem Auszuge nicht überall den von Rose projectirten Zusammensetzungsansichten gefolgt, die, besonders in Betreff der unter 9 und 10 angeführten Verbindungen, von den hier angegebenen sehr abweichend sind. Aber ich habe die einfachsten Vorstellungsarten davon aufgesucht.

Calciumsulfhydrat.

Böttger[*]) hat gezeigt, dass das Calciumsulfhydrat, oder vielleicht richtiger nur das Schwefelcalcium, zur Wegnahme der Haare von der Haut und dem Bart Anwendung finden kann, die gekannt zu werden verdient. Man macht von Kalkhydrat einen dünnen Brei und leitet in diesen unter stetem Umrühren Schwefelwasserstoff, bis er blaugrau geworden ist, ein Beweis, dass er sich in Schwefelcalcium verwandelt hat und dass auch das Eisen darin mit Schwefel verbunden ist. Man verwahrt ihn dann in einer verschlossenen Flasche. Wenn Haare oder Bart weggenommen werden sollen, so überstreicht man mit diesem Brei die Stelle einige Linien dick, lässt ihn 2 Minuten lang darauf sitzen und rasirt dann die Haare oder den Bart mit einem beinernen Messer ab, so wie es zum Aufschneiden von Büchern gebraucht wird, wobei der aufgelöste Bart, wie durch ein Rasirmesser abgeht, mit dem Unterschied, dass es mit dem letzteren niemals so vollständig geschieht. Das Präparat kostet so wenig, dass es wohl verdient, auch zur Wegnahme des Haars von Häuten angewandt zu werden. Die Türken gebrauchen bei ihren Bädern das Calcium-Sulfarsenit zu demselben Zweck. Ich habe es versucht und Böttger's Angabe bestätigt gefunden, aber ich fand, dass auch die Haut dadurch angegriffen wurde, so dass sich hier und da kleine Hautablösungen zeigten.

Kohlensaure Kalkerde.

Petzholdt[**]) hat einige Versuche angestellt, um zu zeigen, dass die kohlensaure Kalkerde in

---

[*]) Annal. der Pharmac. XXIX. pag. 80.

[**]) Journ. für pract. Chemie. XVII. pag. 464.

einem verschlossenen Gefässe nicht durch Kieselsäure zersetzt, und dass gebrannte Kalkerde, wenn man sie glühend macht und Kohlensäure darüber leitet, kohlensauer wird (Vergl. Jahresb. 1840 S. 744).

Salze von Metallen. Chlorzinkammonium.

Golfier-Besseyre *) hat angegeben, dass gleiche Atomgewichte von Chlorzink und Chlorammonium, in Wasser aufgelöst und die Lösung verdunstet, ein Doppelsalz bilden, welches leicht in sechsseitigen Prismen anschiesst. Dieses Salz ist schon früher bekannt gewesen. Aber unbekannt ist die Anwendung desselben, auf welche er aufmerksam macht, dass nämlich eine starke Auflösung davon beim Erhitzen die Eigenschaft besitzt, die Oberfläche von Metallen so zu reinigen, dass sie mit Zinn oder Blei überzogen werden können. Für chemische Zwecke benutzt er kupferne Gefässe, die, anstatt der Verzinnung, unter Beihülfe dieses Salzes mit Blei überzogen worden sind, in welchen schwefelsäurehaltige Flüssigkeiten gekocht werden können, ohne dass sie angegriffen werden. Rauchfänge von Eisenblech, die so häufig in Laboratorien angewendet werden, wo sie jedoch, durch das Rosten des Eisens und durch das Abfallen desselben im oxydirten Zustande, Übelstände veranlassen, können damit verbleiet werden, nicht nur, so lange sie noch neu, sondern auch, wenn sie stark gerostet sind. Ein Versuch mit einem solchen Rauchmantel, der sehr tief gerostet war, glückte vollkommen, und er blieb dann vortrefflich unangegriffen.

Cyanzink.

Das Cyanzink, welches seit einiger Zeit mit grossem Vortheil in geringer Dosis als inneres

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXXI. pag. 344.

Heilmittel angewendet wird, ist nach mehreren Vorschriften bereitet worden, selbst durch doppelte Zersetzung des Cyaneisenkaliums, welches nach Mosander's Untersuchung (Jahresb. 1835 S. 136) ein Tripelsalz von Kalium, Eisen und Zink liefert, das die medicinischen Wirkungen des Cyanzinks nicht besitzt. Bette*) hat als eine vortheilhafte und sichere Bereitungsmethode die folgende angegeben: 8½ Unze Kaliumeisencyanür werden gepulvert, in einem Destillations-Gefässe mit 8½ Unzen concentrirter Schwefelsäure, die mit 16 Unzen Wasser verdünnt worden sind, übergossen und destillirt. Das Product von dieser Destillation wird in 12 Unzen eines Ammoniaks geleitet, das 9½ Procent reinen kaustischen Ammoniaks enthält, und welche mit 16 Unzen Wasser verdünnt worden sind. Die Destillation geschieht bei gelinder Wärme bis zur Trockne. Die erhaltene Lösung von Cyanammonium wird unter Umrühren in eine Lösung von 9 Unzen vollkommen eisenfreien krystallisirten schwefelsauren Zinkoxyds in 12 Unzen Wasser getropft. Der Niederschlag wird abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. Er soll 3½ Unze wiegen**).

Über die Bereitung der Doppelsalze des Cyanzinks mit Alkalien und alkalischen Erden hat

---

*) Annal. der Pharmac. XXXI. pag. 214.

**) Einfacher wäre es, das Cyanammonium nach Ittner's Methode, durch Destillation von Kaliumeisencyanür mit Salmiak und Wasser, darzustellen. Das Cyanzink kann man auch erhalten durch Fällung von essigsaurem Zink mit freier Blausäure, und das Zinksalz dazu durch Fällung von Bleizucker mit metallischem Zink bereiten. W.

Samselius*) einige Versuche angestellt und gezeigt, dass sie, ausser auf dem gewöhnlichen nassen Wege, durch Auflösung von Cyanzink in den alkalischen Cyanüren, auch hervorgebracht werden können durch Vermischung der alkalischen Cyanüre mit kohlensaurem oder einem anderen Zinkoxydsalze, so lange man bemerkt, dass das Cyanzink sich wieder auflöst, worauf das Doppelsalz durch Verdunstung erhalten wird, wenigstens so viel sich aus dem Verhalten mit Cyankalium schliessen lässt. Kaustisches Ammoniak löst Cyanzink auf und setzt darauf bald das Doppelsalz ab. Das Barytdoppelsalz wird nicht durch Fällung einer Lösung von Cyanzinkkalium mit essigsaurem Baryt erhalten. Es giebt unter einem starken Geruch nach Blausäure einen schwerlöslichen oder unlöslichen, weissen Niederschlag, der Baryterde enthält. Eine entsprechende Verbindung mit Bleioxyd wurde erhalten, als Cyanzinkkalium durch essigsaures Bleioxyd gefällt wurde. Sie ist weiss und pulverförmig. Essigsäure zieht Bleioxyd aus mit Zurücklassung von Cyanzink. Die Verbindung wurde nicht analysirt, aber als aus $ZnCy + \dot{P}b$ bestehend angesehen. Diese Art von Verbindungen eines Cyanürs mit einem Oxyd von einem anderen Metall ist neu und merkwürdig, wenn sie sich anders bestätigen. Cyanzinkmagnesium konnte nicht dargestellt werden. Das Cyan wurde während der Verdunstung zersetzt, wobei sich eine braune Substanz absetzte.

Cyanüre verbunden mit Oxyden.

Mohr**) hat gezeigt, dass Eisenchlorid ohne

Eisenchlorid.

*) De Cyanetis quibusdam duplicibus Zinci experimenta chemica. Upsala 1839.

**) Annal. der Pharmac. XXIX. pag. 178.

am besten als Gegengift gegen arsenige Säure wirkt.

Das neutrale arsenigsaure Eisenoxyd, hervorgebracht durch doppelte Zersetzung, besteht aus $\dddot{F}^2\dddot{A}s^3 + 7\dot{H}$. Aber die Verbindung des Eisenoxyds mit arseniger Säure, welche erhalten wird, wenn man noch feuchtes Eisenoxydhydrat bis zur völligen Sättigung mit in Wasser aufgelöster, überschüssiger arseniger Säure digerirt, besteht aus:

Eisenoxyd . . . 65,0
Arseniger Säure 14,5
Wasser . . . . . 20,5.

Diese Verbindung entspricht zwar nicht genau bestimmten Atomzahlen, aber man sieht leicht, dass sie bei einer länger fortgesetzten Einwirkung der arsenigen Säure die Verbindung $\dddot{F}^4\dddot{A}s + 12\dot{H}$ gebildet haben würde, da sie bereits schon ungefähr 5 Atome Oxyd auf jedes Atom arseniger Säure enthält. Dieses Salz ist nicht giftig und es ist das, was in den Flüssigkeiten des Magens gebildet werden soll. Es enthält 3½ Mal so viel Eisenoxyd an Gewicht, als arsenige Säure, und, um es mit Sicherheit und in der möglichst kurzen Zeit zu bilden, muss wenigstens 4 Mal so viel Eisenoxyd eingegeben werden, als zur Sättigung der arsenigen Säure erforderlich ist.

Guibourt hat sehr wichtige Versuche über die Form angestellt, in welcher das Oxyd eingegeben werden muss, um wirksam sein zu können. Es darf nicht geglüht worden sein, weil es dann ausserhalb des Körpers kaum in der Kochhitze wirkt, und Versuche bei Thieren gezeigt haben, dass es unwirksam ist. Es muss das Hydrat sein und es darf kein Oxydul enthalten, weil sich die ar-

senige Säure sonst vorzugsweise mit diesem verbindet und eine Verbindung damit liefert, die zwar schwerlöslich, aber nicht ganz unlöslich ist und giftig wirkt. Mit einem oxydulhaltigen Eisenoxyd konnte das Leben eines mit arseniger Säure vergifteten Thiers nicht gerettet werden. Dieses Präparat verhindert nachher jede nützliche Wirkung eines reinen Oxydhydrats.

Das Eisenoxydhydrat muss, so wie es beschaffen sein soll, in der Apotheke zubereitet vorräthig gehalten werden und stets zur Hand stehen, weil sonst der Patient eher stirbt oder unrettbar wird, als das Präparat bereitet werden kann. Man löst reines schwefelsaures Eisenoxydul in Wasser auf, leitet Chlorgas in die Lösung, bis sie nach Chlor riecht und keine Spur von Eisenoxydulsalz darin mehr übrig ist. Mit Salpetersäure ist es kaum möglich, das Eisen so vollkommen zu oxydiren. Wird eine schnelle Bereitung erfordert, so setzt man ein wenig freie Schwefelsäure und feingeriebenes chlorsaures Kali, das etwa $\frac{1}{10}$ vom Gewicht des krystallisirten schwefelsauren Eisenoxyduls beträgt, zu, und erhitzt das Gemisch, was nach chloriger Säure riechen muss, bevor es gefällt wird. Dieser Weg ist kostbar, aber er muss eingeschlagen werden, wenn man für die Oxydirung mit Chlor nicht Zeit genug hat. Die Fällung geschieht in der Kälte mit reinem zweifach-kohlensaurem Kali*) und das Oxyd wird

*) Ich habe in diesen Vorschriften einige kleine Veränderungen gemacht, die meiner Meinung nach die Zweckmässigkeit des Präparats erhöhen, so dass diese Vorschrift nicht ganz mit der von Guibourt übereinstimmt. Die Anwendung des Bicarbonats gründet sich auf den weiter

mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, weil es durch Übergiessen mit kochendem Wasser schon eine geringere Neigung erhält, Verbindungen einzugehen. Das Oxyd ist nach dem Waschen so aufgequollen, dass es ein Magma bildet, welches ungefähr 3⅛ Procent wasserfreies Eisenoxyd enthält. In diesem Zustande wird es in wohl verschlossenen Flaschen verwahrt und die Quantität desselben beim Eingeben nach dem Gewicht oder Volum des Magmas bestimmt. Es darf nicht trocken werden, weil es sonst fast ganz unwirksam wird. Jeder Apotheker muss dieses Magma im Winter sorgfältig gegen Frost schützen, 6 bis 10 Pfund davon vorräthig halten und es nach dem Verbrauch sogleich wieder darstellen und für vorkommende Fälle verwahren. Je schneller dieses Gegengift angewandt wird, desto sicherer ist seine Wirkung, und deswegen darf der Vergiftete keinen Augenblick darauf warten Ich habe diese Angaben für so wichtig gehalten, dass ich geglaubt habe, sie hier anführen zu müssen, wiewohl sie mehr der angewandten Pharmacie angehören, als der eigentlichen Chemie.

Essigsaures Eisenoxyd.

Janssen*) hat auf die Schwierigkeiten aufmerksam gemacht, die bei der Bereitung eines vollkommen reinen Eisenoxydhydrats zur Auflösung in Essigsäure für die Darstellung der Tinc-

unten anzugebenden Umstand, dass Eisenoxydhydrat durch kohlensaure Salze ein wenig alkalihaltig gefällt wird, und sich also eine Portion arsenigsaures Kali bildet, welches, wiewohl es weniger giftig ist als arsenige Säure, doch hinreicht, um tödlich zu sein, und das Alkali ist also schädlicher als ein Oxydulgehalt.

*) Annal. der Pharmac. XXIX. pag. 193

turi ferri acetici aetherea in den Apotheken vorkommen. Das Eisenoxyd hat nämlich, gleichwie die Thonerde, die Eigenschaft, dass man es weder mit kaustischen noch kohlensauren Alkalien ausfällen kann, wenn es nicht in unlöslicher Gestalt einen Theil des Fällungsmittels binden soll, der im Überschuss hinzugekommen ist, und der bei der Auflösung desselben in Essigsäure eine Veränderung in der Constitution des Salzes veranlasst. Dieser Übelstand findet nicht bei Bicarbonaten statt, zumal wenn man sie genau in der Menge anwendet, die gerade zur Zersetzung des Eisenoxydsalzes erforderlich ist.

Um für diesen Zweck ein von Alkali freies Eisenoxydhydrat darzustellen, schreibt er vor, eine Lösung von Eisen in Salzsäure mit Chlorgas zu sättigen, die Lösung mit kieselsäurefreiem Bicarbonat von Kali auszufällen, indem man dieses, in Wasser aufgelöst, auf ein Mal zusetzt und das Gemisch in einem hinreichend geräumigen Gefäss umrührt. Das gefällte Eisenoxyd wird auf einem Filtrum von Leinen gesammelt, abtropfen gelassen, die darin rückständige Flüssigkeit ausgepresst, dann wieder mit Wasser angerührt und in der Kälte ausgewaschen. Man löst es nun in Essigsäure auf, die man in geringerer Quantität zusetzt, als zur Auflösung des Ganzen erforderlich ist. Das lösliche Salz, welches dabei erhalten wird, ist nach Janssen's Versuchen Acetas sexferricus $= \ddot{F}e\bar{A}^3 + 5\ddot{F}e$. Setzt man zu der Lösung dieses Salzes eine sehr geringe Menge essigsaures Alkali oder ein anderes Salz mit alkalischer Basis, so gelatinirt sie nach einigen Stunden. Dasselbe ist auch der Fall mit dem essigsauren

Eisenoxyd, welches auf ähnliche Weise von dem mit neutralem Carbonat gefällten Eisenoxyd erhalten wird. Die Ursache davon ist nämlich das essigsaure Alkali, welches bei der Auflösung des Hydrats gleichzeitig gebildet wird.

Weinsaures Kali-Eisenoxyd.

Soubeiran und Capitaine*) haben das weinsaure Kali-Eisenoxyd untersucht. Dieses Salz wird erhalten, wenn man zweifach-weinsaures Kali in einer Wärme, die nicht + 50° übersteigt, mit noch feuchtem Eisenoxydhydrat sättigt, die Lösung filtrirt, in gelinder Wärme verdunstet und am Ende über Schwefelsäure eintrocknet. Man erhält dabei schwarzbraune, glänzende Schuppen, die im Durchsehen rubinroth sind. Erhitzt man dieses Salz bis zu + 130°, so giebt es Wasser und Kohlensäure aus, und es wird schwarz. Wird es mit einem Überschuss von zweifach-weinsaurem Kali gekocht, so fällt unter Entwickelung von Kohlensäuregas weinsaures Eisenoxydul nieder. Das Oxydsalz besteht aus $\dot{K}\bar{T} + \ddot{F}\bar{T}$, es hat also dieselbe Zusammensetzung wie das Antimonsalz.

Zinnchlorür mit Salzsäure u. schwefliger Säure.

Hering**) hat das Product der Zersetzung untersucht, welche stattfindet, wenn man eine mit schwefliger Säure vermischte Salzsäure mit Zinnchlorür vermischt, eine Methode, die zuweilen angewandt wird, um das Vorhandensein der schwefligen Säure in Salzsäure zu entdecken (Jahresb. 1837 S. 74). Die Flüssigkeit wird nach einer Weile, besonders bei gelinder Erwärmung, trübe und setzt am Ende ein gelbliches

*) Journ. de Pharmac. XXV. pag. 738.

**) Annal. der Pharmacie. XXIX. pag. 93.

Pulver ab. Dieses Pulver ist Zinnsulfid, $\overset{\prime\prime}{Sn}$, und es bildet sich auf die Weise, dass von 2 Atomen Sn Cl und 2 Atomen $\dot{\dot{S}}$ 1 Atom Schwefelzinn und 1 Atom Zinnchlorid entstehen, während die 4 Atome Sauerstoff der schwefligen Säure mit dem Wasserstoff von 4 Doppelatomen Salzsäure zusammentreten und daraus 4 Doppelatome Chlor abscheiden, die sich mit 4 Atomen Zinnchlorür zu Zinnchlorid verbinden. Von 6 Atomen Zinnchlorür und 2 Atomen schwefliger Säure entstehen 1 Atom Zinnsulfid und 5 Atome Zinnchlorid.

Wasserfreies Zinnchlorür.

Capitaine*) hat wasserfreies Zinnchlorür beschrieben, so wie auch dessen Bereitung, die von der bisher dafür bekannten etwas verschieden ist. Man schmilzt in einem Tiegel das wasserhaltige Salz, wobei es sich aufbläht und raucht unter Entwickelung von Wasser und Salzsäure. Sobald es ruhig schmilzt, wird es ausgegossen, in eine Glasretorte mit Vorlage gebracht und in der Glühhitze destillirt. Es dampft ein wenig Zinnchlorid weg und es bleibt eine entsprechende Quantität basischen Zinnchlorürs unsublimirt zurück. Das zuletzt übergehende ist häufig eisenhaltig und deshalb ins Gelbe sich ziehend. Nach dem Erstarren ist es weiss und im Bruch krystallinisch. Es ist sowohl in wasserfreiem Alkohol als auch in Wasser löslich.

Bleiweiss.

Mulder**) hat gezeigt, dass das im Handel vorkommende, künstlich bereitete kohlensaure Bleioxyd, welches man im Allgemeinen für neutrales kohlensaures Bleioxyd gehalten hat, eine Verbin-

*) Journ. de Pharmac. XXV. pag. 552.

**) Bullet. des Scienc. phys. et nat. en Neerlande. I, 302.

dung von kohlensaurem Bleioxyd mit Bleioxydhydrat ist. Stratingh hat zur Bereitung dieser Malerfarbe eine neue Methode entdeckt, dieselbe jedoch nicht bekannt gemacht. Aber das Product derselben hat vor dem gewöhnlichen Bleiweiss den grossen Vorzug, dass es, ausser seiner reinen Weisse, in der Luft seine Farbe nicht verändert. Mulder wurde dadurch zu einer Untersuchung sowohl von diesem, als auch von anderen im Handel vorkommenden reineren Sorten von Bleiweiss veranlasst. Er fand, dass sie, nach Abzug von unbedeutenden fremden Einmischungen, die sie enthalten können, aus einer wirklichen chemischen Verbindung von 1 Atom Bleioxydhydrat mit 2 Atomen kohlensaurem Bleioxyd bestehen.

	Gefunden		Atome	Berechnet
	1.	2.		
Kohlensäure .	11,66	11,67	2	11,41
Bleioxyd . . .	86,36	86,24	3	86,26
Wasser	2,46	2,43	1	2,33
	100,48	100,34		

$= \dot{\mathrm{Pb}}\dot{\mathrm{H}} + 2\dot{\mathrm{Pb}}\ddot{\mathrm{C}}$.

Stratingh's Bleiweiss wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlensäure . .	12,22	3	12,72
Bleioxyd	85,74	4	85,56
Wasser	1,75	1	1,72
Essigsäure . . .	0,12		
	99,83.		

$= \dot{\mathrm{Pb}}\dot{\mathrm{H}} + 3\dot{\mathrm{Pb}}\ddot{\mathrm{C}}$.

Die analysirte Probe enthielt 0,55 hygroscopisches Wasser, welches abgezogen worden ist. Es ist also klar, dass die neue Methode darin

besteht, die Verbindung $\dot{P}b\dot{H} + 3\dot{P}b\ddot{C}$ hervorzubringen. Diese Bleiweisssorten absorbiren, wenn man sie in feuchtem Zustande der Einwirkung von Kohlensäuregas aussetzt, etwas davon und nehmen dadurch an Gewicht zu; aber sie lassen sich dabei nicht in absolut neutrales Carbonat verwandeln, oder die Kohlensäure treibt das chemisch gebundene Wasser daraus nicht vollkommen aus.

Mulder hält das darin enthaltene Hydrat für die Ursache der Farbe-Veränderung des Bleiweisses in der Luft, indem Schwefelwasserstoff darauf leichter seinen Einfluss ausübt, als auf das Carbonat; nach ihm beruht der Vorzug der neuen Bleiweisssorte darauf, dass sie weniger Hydrat enthält. Ich erinnere im Übrigen hierbei an v. Bonsdorff's und Yorke's früher gemachte Entdeckung der Verbindung $\dot{P}b\dot{H} + \dot{P}b\ddot{C}$ (Jahresb. 1836 S. 134 und Jahresb. 1837 S. 151).

Die Unreinigkeiten, welche im Bleiweiss enthalten und nicht absichtlich in dasselbe gebracht worden sind, waren in Stratingh's Bleiweiss ein wenig essigsaures Bleioxyd, in dem gewöhnlichen holländischen Bleiweiss eine Spur Chlorcalcium, schwefelsaures Bleioxyd, Schwefelblei und metallisches Blei, und in dem Kremserweiss ein geringer absichtlicher Zusatz von einer blauen Farbe, die Indigo zu sein schien.

Eine neue Darstellungsmethode des Bleiweisses, die sich in der Nachbarschaft von Birmingham in vollem Gange befindet, ist von Benson*) in allgemeinen Ausdrücken angegeben worden. Es

*) Athenaeum, Sept. 1839. pag. 676.

wird Bleioxyd durchfeuchtet mit ungefähr $\frac{1}{300}$ seines Gewichts Essigsäure und so vielem Wasser, dass die Masse feucht wird. In diese Masse wird ein Strom Kohlensäuregas geleitet, erzeugt durch Verbrennung von Coaks. Die Essigsäure bildet basisches Salz, welches durch die Kohlensäure ununterbrochen zersetzt wird, bis ein Gemisch, von neutralem essigsauren und von kohlensaurem Bleioxyd entstanden ist, was ausgewaschen wird. Bleioxyd im Zustande von Massicot wird viel langsamer in kohlensaures Bleioxyd verwandelt, als die Bleiglätte.

Es will scheinen, dass hier eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd ganz dieselben Dienste leisten würde, wie die Essigsäure, und dass das erste Waschwasser fortwährend für die nächste Portion angewandt werden könnte.

Basisches essigsaures Bleioxyd.

Wöhler*) hat eine leichte Darstellungsmethode des ersten basischen Salzes der Essigsäure mit Bleioxyd angegeben. Fatiscirtes und wasserfreies Bleioxyd wird bis zum Schmelzen erhitzt, was bei $+ 280^0$ stattfindet; einige Grade darüber geräth das Salz ins Kochen und, geschieht der Versuch in einem Destillationsgefäss, so condensirt sich Aceton, während Kohlensäuregas weggeht. $\frac{1}{2}$ der Essigsäure wird dabei in 1 Atom Kohlensäure und 1 Atom Aceton $(= \ddot{C} + C^3H^6O)$ verwandelt; die Temperatur wird dann genau auf diesem Punkte unterhalten, bis die Entwickelung dieser Zersetzungsproducte aufgehört hat. Der Rückstand ist dann in eine weisse, poröse, feste Masse $= Pb^3\bar{A}^2$ verwandelt. Wird sie in kochendem

*) Annal. der Pharmac. XXIX. pag. 63.

Wasser aufgelöst, die Lösung filtrirt und verdunstet, so giebt das basische Salz perlmutterglänzende, blättrige concentrisch vereinigte Krystalle. Bei der Auflösung des Salzes bleibt gewöhnlich ein wenig kohlensaures Bleioxyd ungelöst zurück, dessen Bildung während des geschmolzenen Zustandes leicht einzusehen ist.

Basisches salpetersaures Wismuthoxyd arsenikhaltig.

Das Wismuth kommt im Handel nicht selten arsenikhaltig vor. Reinsch hat darauf aufmerksam gemacht, dass das daraus bereitete pharmaceutische Präparat Magisterium bismuthi arsenikhaltig wird, ein Umstand, dessen Beseitigung wichtig ist. Wittstein*) hat diese Angabe geprüft, bestätigt und gezeigt, dass es nothwendig sei, sowohl das Metall wie das Präparat vor dem Löthrohre zu prüfen, ob sie einen Arsenikgeruch verbreiten. In diesem Fall darf das Metall nicht angewandt werden, weil das Präparat davon untauglich wird. Aber Wittstein fand, dass es anwendbar gemacht werden kann, wenn man es mit kaustischem Kali kocht, wodurch die Salpetersäure und arsenige Säure ausgezogen werden, mit Zurücklassung von Oxyd, welches nun in Salpetersäure wieder aufgelöst, und durch Wasser wieder ausgefällt werden kann. Durch Kochen mit kohlensaurem Alkali wird die arsenige Säure nicht ausgezogen.

Doppelchlorür von Quecksilber und Schwefel.

Capitaine**) hat eine krystallisirte Verbindung zwischen Quecksilberchlorür und Schwefelchlorür entdeckt. Man vermischt 94 Theile Quecksilberchlorid und 6 Theile Schwefel sehr innig

*) Buchner's Repert. Z. R. XVI. pag. 65.

**) Journ. de Pharmac. XXV. pag. 566.

und erhitzt das Gemisch gelinde in einer Porcellanschale, die man mit einem umgekehrten Trichter bedeckt. Nach einer Weile sieht man die Masse sich mit einer Efflorescirung von Krystallen bedecken, worauf man sie erkalten lässt und diese wegnimmt. Man erhitzt dann wieder bis zu neuer Bildung und fährt auf diese Weise fort.

Man kann diese Verbindung auch darstellen, wenn man Quecksilberchlorür mit so viel Chlorschwefel, SCl, vermischt, dass die Masse einen Teig bildet, den man 24 Stunden lang in einem verschlossenen Gefäss verweilen lässt, worauf sie sich verbunden haben und der Überschuss von Chlorschwefel durch gelinde Wärme ausgetrieben werden kann. Die Masse schmilzt, ist dann roth, und wird sublimirt. Sie schiesst in geraden, rechtwinkligen Prismen mit rhomboidischer Zuspitzung an, ist gelblichweiss gefärbt, wird augenblicklich durch Wasser zersetzt, indem sich Quecksilberchlorid auflöst und Schwefel abscheidet. Bei der Analyse wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Quecksilber .	69,00	2	69,90
Chlor	24,67	4	24,55
Schwefel . .	5,65	1	5,55,
	99,32.		

= HgCl + SCl.

Doppelchlorür von Quecksilber und Zinn.

Capitaine *) hat ferner eine Verbindung des Quecksilberchlorürs mit Zinnchlorür hervorgebracht. Man bereitet aus 3 Th. Zinn und 1 Th. Quecksilber ein Amalgam, reibt dieses nach dem Erstarren zu Pulver, vermischt es genau mit 24 Th. Quecksilberchlorür und bringt dieses Gemisch

*) Journ. de Pharmac. XXV. pag. 555.

in eine Retorte, die damit nicht weiter als bis zu ¼ angefüllt wird. Erhitzt man nun bis + 250°, so erfolgt die Verbindung, wobei sich die Masse stark aufbläht. Dies geht bald vor sich; man zerschlägt dann die Retorte, nimmt die graue poröse Masse heraus, trennt sie von laufendem Quecksilber, das sich abgeschieden hat, reibt sie zu Pulver und sublimirt dieses in einem kleinen Glaskolben bei einer Hitze von ungefähr + 300°. Dabei raucht ein wenig Zinnchlorid weg, und das Doppelchlorür sublimirt sich mit Zurücklassung von wasserfreiem Zinnchlorür und ein wenig metallischem Quecksilber. Man sprengt den Boden des Kolbens ab, bringt das Sublimat rasch in eine trockne Flasche und verschliesst diese sogleich. Diese Krystalle sind weiss, sehr klein und dendritisch vereinigt. Sie werden bei jeder Umsublimirung theilweise zersetzt, wobei sie Zinnchlorid, metallisches Quecksilber und Zinnchlorür geben. Das Salz wird durch Wasser zersetzt in Zinnchlorid und metallisches Quecksilber, das sich in Gestalt eines dunklen Pulvers absetzt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Quecksilber .	61,31	2	60,97
Zinn	17,38	1	17,91
Chlor	21,09	4	21,32.

= Hg€l + Sn€l.

Quecksilbercyanid.

Bette*) giebt als eine der wohlfeilsten und in Betreff der Reinheit des Products, als die beste Darstellungsmethode des Quecksilbercyanids an, dass man z. B. 4½ Unze Quecksilberoxyd mit

*) Annal. der Pharmac. XXXI. pag. 216.

Wasser vermischt und in dieses Gemisch das Destillationsproduct einleitet, was aus 6 Unzen Cyaneisenkalium, 6 Unzen Schwefelsäure und 12 Unzen Wasser bis fast zur Trockne entwickelt wird. Man erhält dann aus der Flüssigkeit 5 Unzen schneeweissen, krystallisirten Quecksilbercyanids.

Basisches.

Man weiss, dass es zwei basische Quecksilbercyanide giebt, von denen das eine erhalten wird, wenn man das Cyanid mit überschüssigem Oxyd kocht. Dieses besteht nach Kühn's Analyse (Jahresb. 1833 S. 156) aus 1 Atom Cyanid und 3 Atomen Oxyd. Das andere dagegen wird in der Kälte gebildet, und hat die Eigenschaft beim Erhitzen zu detoniren. Johnston*) hat dieses schon früher bekannt gewesene Salz als neu beschrieben. Es ist viel weniger löslich in Wasser, als das Cyanid. Es besteht nach seiner Analyse aus Hg Cy + Hg.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Mohr**) hat verschiedene Versuche über das Verhalten des schwefelsauren Quecksilberoxyds angestellt. Es verträgt dunkles Rothglühen ohne zersetzt zu werden. In der Hitze wird es anfangs gelb, dann aber gehen diese Farben beim Erkalten wieder in Weiss zurück. Beim Rothglühen wird es zersetzt. Dabei entwickeln sich schweflige Säure und Sauerstoffgas, schwefelsaures Quecksilberoxydul und ein wenig metallisches Quecksilber werden sublimirt. Nur der verflüchtigte Theil des Salzes wird zersetzt. Der Rückstand ist immer noch unzersetztes Salz.

Leitet man über schwefelsaures Quecksilber-

---

*) Phil. Magaz. XIV. pag. 492.

**) Annal. der Pharmac. XXXI. pag. 180.

oxyd Salzsäuregas, so wirken sie wenig auf einander ein. Wird aber das Salz an einem Punkt erhitzt, so beginnt an diesem die Einwirkung und sie pflanzt sich dann durch die dabei entstehende Wärme fort, es wird alles Salzsäuregas absorbirt und erst, nachdem die Zersetzung beendigt ist, geht Salzsäuregas unverändert über. Das Resultat ist ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Quecksilberchlorid, die durch wenig Wasser getrennt werden können. Wird das Gemisch erhitzt, so sublimirt sich Chlorid, dann folgt Schwefelsäure, hierauf Salzsäuregas und am Ende bleibt schwefelsaures Quecksilberoxyd zurück. Dasselbe geschieht mit einem aus der Säure und dem Chlorid bereiteten Gemisch. Auf nassem Wege wird das Oxydsalz jedoch vollständig durch Salzsäure zersetzt und die Lösung enthält freie Schwefelsäure und Quecksilberchlorid. Jodwasserstoffsäure zersetzt auf nassem Wege das Oxydsalz ebenfalls. Cyanwasserstoffsäure verhält sich gegen das Oxydsalz, wie Salzsäure, aber es wird ein wenig Cyan zerstört und die Masse dadurch grau. Auf nassem Wege geschieht die Zersetzung vollständig, aber beim Kochen setzt sich schwefelsaures Oxydul ab.

Doppelsalze von salpetersaurem Quecksilber mit Jodüren.

Preuss*) hat gezeigt, dass das salpetersaure Silber mit Quecksilberjodid ein Doppelsalz giebt. Man löst Jod in einer kochendheissen, wenig sauren Lösung von salpetersaurem Quecksilber, so lange sich noch etwas auflöst, oder man löst auch Quecksilberjodid darin auf. Beim Erkalten schiessen aus der Lösung schöne glänzende Kry-

*) Annal. der Pharmac. XXIX. pag. 326.

stanze von dem Doppelsalze an, die aus $2HgJ + \dot{H}g^2\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}$ bestehen. Das salpetersaure Salz darin würde also basisch sein.

Löst man statt dessen Jodsilber in dem salpetersauren Quecksilber auf, so schiessen beim Erkalten feine Nadeln an, durch welche die Flüssigkeit erstarrt, und diese sind $= 2AgJ + \dot{H}g^2\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}$.

Mit Jodkalium wird ein in platten *Prismen* oder feinen Nadeln angeschossenes Salz erhalten, welches $2KJ + \dot{H}g^2\ddot{\ddot{N}}$ sein soll. Mit Jodblei wird eine Verbindung erhalten, die nicht krystallisirt.

Jodsilber.

Die von Daguerre entdeckte Methode, in der Camera obscura den Eindruck eines *Bildes* als eine getreue Zeichnung von äusserster Vollkommenheit zu befestigen, beruht darauf, dass eine mit Silber plattirte Kupferscheibe, deren Silberoberfläche im höchsten Grade polirt worden ist, mit einem dünnen Anflug von Jodsilber bedeckt wird, auf welches dann die Einwirkung des Lichts in der Camera obscura seinen reducirenden Einfluss ausübt. Um diesen Überzug zugleich dünn und gleichmässig zu erhalten, wird die Metalloberfläche in einem dazu eingerichteten Apparate den Dämpfen von gelinde erwärmtem Jod ausgesetzt, bis sie einen citronengelben, äusserst dünnen Anflug von Jodsilber erhalten hat. Nach der Einwirkung des Lichts kommen dann die Bilder auf die Weise hervor, dass man die Oberfläche, höchstens in der Entfernung von 1 Zoll, über gelinde erwärmtes Quecksilber bringt, wo dann das Silber des zersetzten Jodsilbers sich in ein mattes weisses Amalgam verwandelt, von welchem alles unzersetzte Jodsilber dann mit un-

terschwefligsaurem Alkali auf die Weise weggewaschen wird, dass man die Platte zuerst in eine Lösung von diesem Salze und darauf in reines Wasser taucht, worauf man sie durch Verdunstung des Wassers trocknen lässt. Das Amalgam giebt in der Zeichnung Licht, und das polirte Metall Schatten. Das Bild erscheint daher nicht eher völlig deutlich, als bis man die Platte so hält, dass das Polirte nicht das Licht ins Auge wirft. Die Vollkommenheit des Bildes beruht hier darauf, dass der Überzug von Jodsilber dünn und überall gleichmässig ist. Dies ist der schwierigste Theil der Operation. Ascherson*) hat angegeben, dass dies mit grosser Leichtigkeit und innerhalb 1 oder höchstens 2 Minuten geschehe, wenn man, anstatt des Jods in fester Gestalt, eine höchst verdünnte Lösung, z. B. bereitet aus 3 bis 4 Tropfen von einer gesättigten Lösung des Jods in Alkohol und 1 Unze Wasser, gleichmässig über dem Boden des Gefässes ausgiesst und die Fläche der Metallplatte, mittelst einer in dem Gefässe angebrachten Vorrichtung, völlig parallel mit der der Flüssigkeit, in einer Entfernung von 1 bis höchstens 2 Linien darüber legt.

Salpetersaures Silberoxyd.

Scanlan**) hat gezeigt, dass vollkommen reines salpetersaures Silberoxyd nicht durch Licht geschwärzt wird. Er schmolz das Salz, goss es in eine Form aus und legte die eine Hälfte des ausgegossenen mit einer Zange in eine Glasröhre, die darauf zugeschmolzen und dem directen Sonnenlichte ausgesetzt wurde. Die andere Hälfte

*) Poggendorff's Annal. XLVIII. pag. 510.

**) Daselbst. XLVI. pag. 632.

wurde erst, nachdem sie 8 Tage lang in Papier gewickelt gelegen hatte, in einer Glasröhre verschlossen. Diese wurde durch Sonnenlicht nach einer halben Stunde schwarz. Hieraus ergiebt es sich also, dass das Schwärzen nur in Folge von organischen Stoffen stattfindet.

In dem vorhergehenden physikalischen Theil sind bereits Fechner's Versuche, über verschiedene Verhältnisse, welche dieses Salz im elektrischen Strome zeigt, erwähnt worden.

Chlorantimon.

Capitaine*) hat den Schmelzpunkt des wasserfreien Chlorantimons zu +72° und dessen Kochpunkt zu + 230° bestimmt. Er hat ferner gezeigt**), dass die braune Farbe, welche das bei der Destillation von 1 Theil pulverisirtem Antimon und 3 Th. Quecksilberchlorid erhaltene Chlorantimon besitzt, von einer Arsenikverbindung herrührt, die sich nach einiger Zeit daraus absetzt, von der es aber auch auf die Weise geschieden werden kann, dass man das Chlorantimon rectificirt, wobei es arsenikfrei übergeht, und die Arsenikverbindung sich in der Wölbung der Retorte sublimirt. Diese Verbindung wird weiter unten beim Chlorarsenik genauer angeführt werden. Es würde dies eine Methode sein, das Antimon völlig arsenikfrei darzustellen, was ein so schwieriges Problem ist. Es glückt jedoch nur in dem Falle, wenn von dem Antimon ein kleiner Überschuss gegen das Quecksilberchlorid genommen wird, weil das Arsenik im entgegengesetzten Falle Superchlorür bildet, welches mit dem Chlorantimon übergeht.

*) Journ. de Pharmac. XXV. pag. 523.

**) Daselbst. pag. 565.

Weinsaures Antimonoxyd.

Knapp*) hat das gummiähnliche, nicht krystallisirende Salz untersucht, welches in der Mutterlauge zurückbleibt, die man nach der Auskrystallisirung von weinsaurem Antimonoxydkali erhält. Er fand es aus $\dot{K}\bar{T}+\ddot{Sb}\bar{T}^3$ zusammengesetzt, wie Liebig vermuthet hatte. Als Beweis für die Richtigkeit führt er an, dass aus der Lösung desselben in Wasser durch Alkohol ein weisses Pulver gefällt wird, das gewöhnliches weinsaures Antimonoxydkali ist, welches löslich ist und mit seiner gewöhnlichen Form krystallisirt. Der Alkohol enthält Weinsäure aufgelöst, aber weder Antimonoxyd noch Kali. Die Analyse wurde nicht weiter ausgeführt, als dass er den Kaligehalt darin zu 14,5 und den Kohlenstoffgehalt zu 14,1 bestimmte, was sehr nahe mit der Rechnung nach der Formel übereinstimmt.

Diese Untersuchung ist nichts weniger, als befriedigend. Denn die Formel als richtig angenommen, muss man sich auch Rechenschaft geben, wie es entstehen kann. Knapp hatte das Salz aus saurem weinsauren Kali und reinem Antimonoxyd dargestellt und erhielt zuerst weinsaures Antimonoxydkali angeschossen, und nach vollendeter Bildung der Krystalle als Rückstand dieses Salz. Um aber gebildet werden zu können, ist erforderlich, dass für jedes Atom davon sich 1 Atom Kali von 1 Atom Weinsäure abscheidet und dass sich also 1 Atom Cremor tartari in neutrales Salz verwandelt. Aber wohin ist dieses neutrale Salz gekommen? Darüber findet man kein Wort angeführt.

*) Annal. der Pharmacie. XXXII. pag. 76.

Um die Richtigkeit dieser Formel weiter zu beweisen, kochte er weinsaures Antimonoxydkali mit einer Lösung von Weinsäure. Aus der Lösung schoss beim Erkalten ein Theil des ersteren an, und, nachdem die Lösung durch weitere Verdunstung syrupartig geworden war, ein anderes Salz, welches eine verschiedene Krystallform hatte, in der Luft verwitterte, in der Wärme schmolz, dabei Wasser verlor und sich in eine durchscheinende, firnissähnliche Masse verwandelte. Dieses Salz wurde nach dem Schmelzen analysirt und aus $\dot{K}\bar{T} + \ddot{S}b\bar{T}^3 + 2\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden, was wohl richtiger durch $(\dot{K}\bar{T} + \dot{H}\bar{T}) + (\ddot{S}b\bar{T} + \dot{H}\bar{T})$ ausgedrückt wird. Das krystallisirte Salz enthielt ausserdem 3 Atome Wasser, die beim Schmelzen daraus weggingen. Der Unterschied zwischen diesem Salz, welches krystallisirt, und dem ersteren, welches nicht krystallisirt, erklärt Knapp aus einer zufälligen Verunreinigung in dem nicht krystallisirenden.

Werden 9 Theile weinsaures Antimonoxydkali und 4 Theile Weinsäure zusammen gekocht, die Lösung, nachdem man daraus nach dem Erkalten einen kleinen Überschuss von dem ersteren hat absetzen gelassen, zur dünnen Syrups-Consistenz verdunstet und dieser Syrup dann schnell abgekühlt, so erstarrt er zu einer zähen Masse, die wie venetianischer Therpenthin aussieht, welche am Ende Krystallpunkte bekommt und sich mit feinen weissen Krystallen anfüllt. Wird sie dann in Wasser aufgeweicht, so können diese Krystalle, da sie schwerlöslich sind, mit Hülfe eines Filtrums leicht abgeschieden werden. Man kann sie nun

in warmem Wasser wieder auflösen und umkrystallisiren, wobei man sie in feinen Krystallblättern erhält, die weder in der Luft noch im luftleeren Raume Wasser verlieren. Diese Krystalle wurden mit vieler Genauigkeit analysirt und bestehend gefunden aus 1 Atom Antimonoxyd, 4 Atomen Kali, 8 Atomen Weinsäure und 3 Atomen Wasser, entsprechend einer Verbindung von $(\dot{K}\bar{T} + \ddot{S}b\,\bar{T}) + 3(\dot{K}\bar{T} + \dot{H}\bar{T})$.

Dieses Salz kann auch auf eine andere Weise bereitet werden. Man löst das zuerst erwähnte Salz von 1 Atom Kali, 1 Atom Antimonoxyd und 4 Atomen Weinsäure in Wasser auf, neutralisirt die eine Hälfte der Lösung mit kohlensaurem Kali, filtrirt das niedergefallene Antimonoxyd ab und vermischt sie mit der andern Hälfte, worauf dann nach einer Weile das zuletzt analysirte Salz in Krystallflittern niederfällt.

Werden in diesem Salz die 3 Atome saures weinsaures Kali genau mit kohlensaurem Kali gesättigt und die Lösung verdunstet, so schiesst daraus ein wie Wawellit aussehendes Salz in strahligen Warzen an, welches noch schöner wird, wenn man auf die Lösung ein wenig Alkohol giesst und sie damit in Ruhe lässt. Dieses Salz scheint eine Verbindung von $(\dot{K}\bar{T} + \ddot{S}b\,\bar{T}) + 6\dot{K}\bar{T}$ zu sein. Tropft man in die Lösung dieses neuen Salzes ein wenig Salzsäure, so fällt wieder das erstere Salz in Krystallflittern nieder.

Ammoniak giebt ganz entsprechende Verbindungen. Wenn auch diese Untersuchung unentschieden lässt, was das gummiähnliche Salz ist,

dungen dargelegt.

H. Rose[*]) führt eine Thatsache an, die vielleicht den Schlüssel zur Erklärung der Natur des gummiähnlichen Salzes giebt. Wird wasserhaltige antimonige Säure mit saurem weinsauren Kali und wenigem Wasser gekocht, so bekommt man eine Lösung, die beim Erkalten gelatinirt und zu einer gummiähnlichen, gesprungenen Masse eintrocknet, die nicht die geringste Spur von Krystallisation zeigt.

Buchner[**]) löste zweifach antimonsaures Kali durch Digestion mit einer Lösung von Weinsäure in Wasser auf und erhielt auf ähnliche Weise eine dicke Flüssigkeit, die beim Verdunsten schwierig zu einer gummiähnlichen, farblosen Masse eintrocknete. Es ist also einige Veranlassung vorhanden, diese gummiähnliche Verbindung von einem mit dem Antimonoxyd vermischten höheren Oxydationsgrade des Antimons herzuleiten der neben dem Antimonoxyd von dem sauren weinsauren Kali aufgelöst wird.

Preuss[***]) hat gezeigt, dass weinsaures Antimonoxydkali, in Wasser aufgelöst, eine gewisse Portion Jod auflösen kann, ohne davon gefärbt zu werden, und dass darauf Alkohol aus der Flüssigkeit ein weisses Salz ausfällt, während Jodkalium aufgelöst bleibt. Durch mehr Jod wird die Lösung dunkel und setzt nach einigen Stunden goldglänzende Krystalle ab, die Jod und Antimon

---

*) Annal. der Pharmacie. XXXI. pag. 49.

**) Buchner's Repert. Z. R. XVI. pag. 170.

***) Annal. der Pharmac. XXIX. pag. 214.

enthalten. Er giebt darüber keine Erklärung. Es scheint, als habe das Jod mit dem Kali in dem Salz jodsaures Kali und Jodkalium gegeben, während sich zweifach weinsaures Antimonoxyd bildete. Kommt dann Alkohol hinzu, so bleibt die Hälfte der Weinsäure und das Jodkalium in der sauren Lösung, während jodsaures Kali und neutrales weinsaures Antimonoxyd niedergeschlagen werden. Diese Veränderungen verdienen genauer studirt zu werden.

Auf Veranlassung der von Dumas geäusserten Vermuthung, dass die Krystalle, welche sich sublimiren, wenn man Chlorgas lange über metallisches Arsenik leitet, Arseniksuperchlorid sein könnten, hat Capitaine*) den Versuch wiederholt, in der Absicht diese Verbindung darzustellen; aber er hat gefunden, dass sie nur arsenige Säure sind, herrührend von einer Einmischung von atmosphärischer Luft in dem Chlorgas.

Durch Destillation eines Gemisches von Schwefelsäure, Arseniksäure und wenig Kochsalz wurde Chlorgas und Superchlorür erhalten. Durch Erhitzen von Schwefelarsenik und Quecksilberchlorid wurde ein Sublimat in sehr regelmässigen Krystallen erhalten, während Arseniksuperchlorür abdestillirte und Zinnober zurückblieb. Das Sublimat war die Verbindung von Quecksilberchlorür und Chlorschwefel im Minimo $= \text{Hg}\,\text{Cl} + \text{S}\,\text{Cl}$.

Bekanntlich giebt ein Gemisch von metallischem Arsenik und Quecksilberchlorür bei der Sublimation eine theils braune, theils gelbe Krystallrinde, die in Betreff ihrer Zusammensetzung bis jetzt

*) Journ. de Pharmac. XXV. pag. 523.

nicht bestimmt worden war. Dies ist nun von **Capitaine**[*]) geschehen. Er bereitete die Verbindung auf folgende Weise: 3 Theile Calomel und 1 Th. Arsenik wurden zu einem innigen Gemisch zusammengerieben und dieses Gemisch in einem Kolben im Sandbade erhitzt, bis der grösste Theil sublimirt worden war. Dabei blieb im Boden eine harte, gelbrothe Masse zurück, unter und innerhalb welcher sich Quecksilberkugeln befanden. Zwei Verbindungen wurden sublimirt erhalten, die eine davon bildete eine bräunliche, gelbgefleckte, dicht an dem Glase sitzende Masse; unter dieser befand sich ein hellgelbes krystallisirtes Sublimat, tetraedrische Krystalle bildend, die theils vollkommen ausgebildet sind, theils die Ecken durch ebene Flächen ersetzt haben.

In Betreff der ersteren vermuthet er, dass sie aus 2 Atomen Calomel und 1 Doppelatom Arsenik zusammengesetzt seien. Die letzteren hat er analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Quecksilber .	64,11	2	64,67
Chlor	11,76	2	11,32
Arsenik . . .	23,50	2	24,01

= Hg Cl + As = Hg Cl + Hg As.

Alles dieses stimmt vortrefflich, aber die Quecksilberkügelchen, welche in dem Unsublimirten zurückbleiben, sind gegen die Richtigkeit der Analyse ein Zeugniss, das nicht zu verwerfen ist. Von dem Chlor ist Quecksilber abgeschieden und dieses Chlor bei der Analyse nicht wiedergefunden worden. Wäre sie richtig, so würde in

---

*) Journ. de Pharmac. XXV. pag. 559.

dem Rückstande kein metallisches Quecksilber gefunden worden sein.

Das gelbe krystallisirende Salz wird am Lichte grün und zuletzt schwarz. Aber diese Veränderung geschieht nur an der Oberfläche. Auch diese Veränderung deutet darauf, dass das Arsenik hier mit Chlor verbunden ist. Sie erfolgt auch im luftleeren Raume über Schwefelsäure. Die braune Verbindung wird langsamer dunkler. Kochendes Wasser verwandelt sie in arsenige Säure, Salzsäure und Arsenikamalgam.

Die braune Verbindung wird auch aus Arsenik und Quecksilberchlorid erhalten, wobei sich jedoch ausserdem auch noch Arseniksesquichlorür bildet. Es würde sehr interessant gewesen sein, wenn untersucht worden wäre, was aus sehr wenigem Quecksilberchlorid und vielem metallischen Arsenik erhalten wird.

Chemische Analyse. Löthrohrproben.

Plattner*) hat verschiedene interessante Löthrohr-Reactionen beschrieben.

Molybdänsäure schmilzt auf der Kohle vor dem Löthrohr, verflüchtigt sich, färbt die Flamme gelbgrün, und lässt da, wo sie schmilzt, einen kupferrothen, metallisch glänzenden Fleck zurück. Die Säure legt sich als ein krystallinischer Anflug rund herum an. Schwefelmolybdän und metallisches Molybdän geben ohne zu schmelzen, dieselben Reactionen.

Antimongehalt in Schwefelblei. Reiner Bleiglanz giebt einen äusseren weissen Beschlag von schwefelsaurem Bleioxyd und näher an der Probe einen gelben Beschlag von Bleioxyd. Dasselbe

*) Journ. für pract. Chemie. XVI. pag. 164.

man kann den Beschlag von antimonsaurem Bleioxyd im Ansehen nicht von dem unterscheiden, welcher Schwefelsäure enthält. Man vermischt den Bleiglanz, in welchem man einen Antimongehalt vermuthet, mit einem Überschuss von kohlensaurem Natron und behandelt das Gemisch vor dem Löthrohr im Reductionsfeuer. Der Schwefel bleibt dann in dem Natron und der Antimongehalt giebt sich durch den äusseren weissen Beschlag zu erkennen. Ist dagegen der Antimongehalt sehr gering, so bekommt man keine sichere Reaction. Man legt dann ungefähr 5 Centigrammen Bleiglanzpulver in eine in die Kohle gemachte Grube, in welche man vorher ein Stück Stahldraht eingelegt hat, bedeckt die Masse mit einem Gemisch von 2 Theilen Soda und 1 Th. Borax und schmilzt im Reductionsfeuer mit der Vorsicht, dass das, was von dem Metall reducirt wird, nicht geröstet werde. Das unter der Salzmasse abgeschiedene Bleikorn enthält nun den Antimongehalt. Man scheidet es nach dem Erkalten ab und schmilzt es auf reiner Kohle mit ein wenig Soda im Reductionsfeuer, wobei sich auf der Kohle auch ein geringer Gehalt an Antimon als Beschlag zeigen kann.

Um einen Nickelgehalt im Kobaltoxyd zu entdecken wird die Probe in Boraxglas bis nahe zur Sättigung und völligen Undurchsichtigkeit aufgelöst. Man vereinigt mehrere von solchen Glasproben und schmilzt sie im Reductionsfeuer mit ungefähr 5 Centigrammen reinen Goldes. Das Nickel wird reducirt und von dem Golde aufgenommen, wodurch dessen Farbe heller wird. Das

Goldkorn wird von der Schlacke befreit, durch schwaches Ausplatten unter dem Hammer gereinigt und im Reductionsfeuer zuerst mit Boraxglas behandelt. Dieses wird durch ein wenig Kobalt, welches von dem Golde aufgenommen worden ist, blau und, wenn das Nickel anfängt aufgenommen zu werden, nach dem Erkalten grünlich. Das Boraxglas wird dann rein abgeschlagen und das Goldkorn mit Phosphorsalz im Reductionsfeuer behandelt, wobei die Reaction des Nickeloxyds hervorkommt. Das Goldkorn kann darauf durch Zusammenschmelzen mit Blei und Abtreiben auf Knochenasche von Nickel befreit werden.

Kalkgehalt in Baryt- oder Strontianerdesalzen. Die reinen Salze werden durch Schmelzen in Soda auf einem Platinblech zu einem klaren Fluss aufgelöst. Ein Kalkgehalt bleibt dabei ungelöst. Wird der Fluss dann auf Kohle gebracht und darauf geblasen, so saugt er sich in die Kohle mit Zurücklassung des Kalkgehalts, der darauf liegen bleibt.

Bestimmung des Kohlensäure- und Schwefelwasserstoffgehalts in Mineralwasser.

Wöhler*) hat gezeigt, dass der von Mohr und Liebig beschriebene Apparat zur Bestimmung des Gasgehalts der Mineralwasser, (Handwörterbuch der Chemie, Art. Analyse pag. 352) noch den grossen Vortheil gewährt, dass man die Bestimmung der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs in bedeutender Tiefe einer Quelle, selbst auf dem Grunde von Schächten von 30 und mehr Fuss Wasserhöhe, vornehmen kann. In Betreff des näheren, übrigens ganz einfachen Verfahrens, verweise ich auf die Beschreibung.

---

*) Annal. der Pharmac. XXXII. pag. 123.

Bestimmung des Fluorgehalts in Mineralien.

Zur genauen Bestimmung des Fluorgehalts in manchen Mineralien schlägt Wöhler *) folgende Methode vor. Man vermischt das abgewogene Mineral, wenn es nicht schon ein Silicat enthält, sehr innig mit reiner Kieselsäure, füllt das Gemenge in einen kleinen, auf die Wage passenden Kolben, mischt gekochte, höchst concentrirte Schwefelsäure hinzu, und verschliesst das Gefäss rasch mit einem Kork, durch welchen ein kleines, mit geschmolznem Chlorcalcium gefülltes und zu einer feinen Spitze ausgezogenes Rohr luftdicht gesteckt ist. Der ganze Apparat wird nun gewogen und dann so lange erwärmt, als noch Fluorkieselgas fortgeht. Die letzten Antheile entfernt man unter der Luftpumpe. Der Gewichtsverlust, den er zeigt, ist Fluorkiesel. Für jeden Theil Fluor werden 1,395 Fluorkiesel gebildet, entsteht also ein entsprechender Gewichtsverlust.

Schwefel aufzulösen.

Es ist im Allgemeinen schwierig, bei Untersuchungen freien Schwefel, wo er eingemengt vorkommt, ohne Einwirkung auf die damit vermischten Stoffe abzuscheiden. Pelouze **) hat sich zur Analyse des Schiesspulvers einer Methode bedient, die in manchen anderen Fällen anwendbar werden kann. Sie besteht darin, dass man ihn durch Kochen mit einer hinreichenden Menge von schwefligsaurem Kali in unterschwefligsaures Kali umwandelt, wobei der Schwefel sich leicht auflöst und darauf durch Salzsäure wieder ausgefällt werden kann.

Scheidung der Kalkerde und Talkerde.

Döbereiner ***) giebt folgende Methode zur

*) Poggendorff's Annal. Bd. 48 pag. 87.

**) L'institut. 1839. Nr. 282. pag. 172.

***) Journ. für pract. Chemie. XVI. pag. 485.

Lösung derselben in Salzsäure wird bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand in einem Platintiegel erhitzt, bis keine Salzsäure mehr weggeht. Dann setzt man kleine Portionen von fein pulverisirtem chlorsauren Kali hinzu und fährt damit so lange fort, bis kein Geruch nach Chlor mehr bemerkt wird. Wasser löst dann Chlorcalcium auf und lässt die Talkerde zurück.

L. Thompson*) fällt sie zusammen mit kohlensaurem Alkali, wäscht, trocknet und legt sie in eine Glasröhre oder Glaskugel und erhitzt sie in einem Strom von Chlorgas. Man erhält Chlorcalcium und Talkerde, die durch Wasser geschieden werden. Diese Methode gründet sich auf dasselbe Princip, aber sie ist weit schwieriger mit völliger Genauigkeit auszuführen.

Bestimmung des Gehalts an Eisenoxyd und Eisenoxydul in phosphorsauren Eisensalzen.

Wiewohl es keine Schwierigkeit hat, in gewöhnlichen Fällen die relativen Quantitäten von Eisenoxyd und Eisenoxydul durch Ausfällung des Oxyds mit kohlensaurer Kalkerde oder kohlensaurem Bleioxyd zu bestimmen, so kann dies doch nicht geschehen, wenn Phosphorsäure vorhanden ist. Fuchs**) hat eine Methode angegeben, die für diesen Fall sehr zweckmässig zu sein scheint. Das gewogene phosphorsaure Eisen wird in Salzsäure aufgelöst und die Lösung, welche mit einem grossen Überschuss von Salzsäure versetzt sein muss, einige Minuten lang gekocht, so dass daraus alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist. Dann wird ein gewogenes Stück Kupferblech hin-

*) L. and E. Phil. Mag. XV. pag. 309.

**) Journ. für pract. Chemie. XVII. pag. 160.

bis die Farbe der Lösung zeigt, dass diese nichts anderes Färbendes aufgelöst enthält, als Eisenoxydulsalz. Das Kupfer wird dabei auf Kosten des Sauerstoffs vom Eisenoxyd aufgelöst und in Kupferchlorür verwandelt, welches mit der überschüssigen Salzsäure eine farblose Auflösung bildet. Die Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, eine Weile gekocht, von dem Kupfer abgegossen und dieses mit kochendem Wasser rein gespült, in der Wärme getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust besteht in 2 Atomen Kupfer auf 1 Atom Sauerstoff, entnommen von dem Eisenoxyd, und also für jedes Atom Eisenoxyd, welches in der Lösung enthalten ist.

Um dann die Quantität von Eisenoxy*dul* zu bestimmen, wird eine andere gewogene Portion des Minerals in Salzsäure aufgelöst, das Eisen in der Lösung durch eingeleitetes Chlorgas oder durch zugesetztes chlorsaures Kali bis zum Maximum oxydirt, und darauf aller Überschuss an Chlor durch Kochen ausgetrieben. Dann wird Kupfer in dieselbe gelegt und wie vorher behandelt. Hierdurch erfährt man, wieviel die ganze Quantität von Eisen als Oxyd beträgt, wovon dann die Quantität des Oxyduls, wenn die des Oxyds bekannt ist, leicht berechnet werden kann.

Hierbei ist zu beachten, dass das Kupfer eisenfrei sein muss. Fuchs fällt es mit Eisen aus Kupfervitriol, kocht das gefällte Kupfer mit Salzsäure, und lässt es nach dem Auswaschen und Schmelzen auswalzen. Die Kupferstreifen werden vor dem Wägen durch Behandlung mit Salzsäure und Abwaschen gereinigt. Das Kochen muss in

einem Kolben mit langem und engem Halse geschehen, in welchem kein bemerkenswerther Luftwechsel statt finden kann, bei dem die Flüssigkeit leicht Sauerstoff aus der Luft einsaugen könnte.

Ist Arseniksäure vorhanden, so ist diese Methode nicht mit völliger Richtigkeit anzuwenden, weil sich dabei dunkle Blätter von Arsenikkupfer auf das Kupfer absetzen.

Fuchs *) hat dieselbe Methode beim Titaneisen angewandt. Das Mineral wird zu einem feinen Pulver gerieben, in einer Flasche gewogen, die Flasche mit einer etwas verdünnten Salzsäure, die mit Kochsalz versetzt worden ist, fast ganz angefüllt und durch Kochen von Luft befreit. Darauf wird ein schmales, gewogenes, ein Paar Mal mit einem Platindraht umwickeltes Kupferblech eingelegt und die Flasche verschlossen. Bei + 18° bis + 20° braucht der Process nicht über 24 Stunden, um beendet zu sein. Die Flüssigkeit färbt sich im Anfange grün und wird darauf fast ganz farblos, worauf weisse Titansäure auf dem Boden liegt. Wird der Versuch noch länger fortgesetzt, so wird auch ein wenig von dieser reducirt, wodurch die Flüssigkeit einen Stich in Purpur bekommt. Das Kupfer muss also herausgezogen werden, so bald die Flüssigkeit ihre Farbe verloren hat. Der Zusatz von Kochsalz verhindert die Fällung des Kupferchlorürs in der weniger concentrirten Säure.

Fuchs schlägt diese Methode auch zu anderen Bestimmungen vor, z. B. zur Bestimmung des Kupfergehalts in Kupferoxydsalzen, weil diese

*) Journ. für pract. Chemie. XVIII. pag. 495.

halten.

Chlorkalk-Prüfung.

Runge*) hat dasselbe Verfahren als Prüfung des Chlorkalks auf seinem Chlorgehalt auf die Weise angewandt, dass er eine gewogene Portion des Chlorkalks mit Wasser anrührt und eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul im Überschuss hinzumischt. Dabei oxydirt sich das Oxydul auf Kosten der unterchlorigen Säure zu Oxyd. Dann wird das Ganze in Salzsäure aufgelöst und die Lösung nach Fuchs's Vorschrift weiter behandelt. Das Gewicht des aufgelösten Kupfers verhält sich zu dem des Chlors, wie das Atomgewicht des ersteren zu dem des letzteren.

Bestimmung des Kohlenstoffgehalts im Eisen.

Fuchs hat a. a. O. eine Methode angegeben, um Eisen mit Zurücklassung von Kohle aufzulösen, welche darin besteht, dass man Eisenchlorid in Wasser auflöst, die freie Säure darin mit Marmor sättigt und dann mit dieser Flüssigkeit das auf seinem Kohlenstoffgehalt zu prüfende Gusseisen oder den Stahl übergiesst. Das Eisen wird dann aufgelöst und das Chlorid in Chlorür verwandelt. Mit der Kohle fällt jedoch ein Schlamm von Eisenoxyd nieder, der mit Salzsäure ausgezogen werden muss. Es ist dies eine Abänderung der von mir angegebenen Methode mit Kupferchlorid (Jahresb. 1840 S. 281) vor welcher sie den Vorzug haben kann, dass man den Fortgang der Operation besser sieht, und das gefällte Eisenoxyd von der Kohle vielleicht leichter als Kupfer ausgezogen wird.

Eine andere Methode, um den Kohlenstoffge-

---

*) Poggendorff's Annal. XLVII. pag. 616.

halt im Gusseisen zu bestimmen, ist von Regnault*) angegeben worden. Das Gusseisen wird, wenn es weiches ist, gefeilt, oder, wenn es hartes ist, zu feinem Pulver gestossen und dieses mit der 12 bis 14fachen Gewichtsmenge chromsauren Bleioxyds vermischt. Dann wird $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{8}$ von dem Gemisch abgenommen, das Übrige mit einer dem Eisen gleichen Menge chlorsauren Kali's vermischt und dieses Gemisch in ein Verbrennungsrohr, wie es zu organischen Analysen dient, eingebracht, indem die erst abgenommene Portion davor gelegt wird; im Übrigen verfährt man wie bei einer organischen Analyse. Das Verbrennungsrohr wird mit Eisenblech umwickelt. Zu Anfang wird der nicht mit chlorsaurem Kali vermischte Theil erhitzt und dann geht man weiter zurück mit dem Feuer, was am Ende so verstärkt wird, dass das Bleisalz schmilzt. Die Kohlensäure wird in dem Liebig'schen Rohr aufgefangen. Es entwickelt sich sehr wenig überflüssiges Sauerstoffgas. Drei Versuche mit derselben Sorte von Gusseisen gaben 3,22, 3,23 und 3,25 Procent Kohlenstoff, woraus es also scheinen will, als habe diese Bestimmungs-Methode des Kohlenstoffs viele Sicherheit. Die hauptsächlichste Schwierigkeit liegt jedoch in der vorhergehenden Pulverisirung, von der doch Alles abhängt.

Auffindung des Arseniks im Gusseisen.

Wöhler**) hat eine Methode zur Auffindung des Arseniks im Gusseisen angegeben. Das Eisen wird in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst. Dabei entwickelt sich kein Arsenikwasserstoffgas.

*) Annal. de Ch. et de Phys. LX. pag. 107.

**) Annal. der Pharmac. XXXI. pag. 95.

in der Kochhitze mit Kalihydrat oder auch
moniumsulfhydrat, behandelt. Wendet m
hydrat an, so vermischt man dieses her
Ammoniumsulfhydrat und kocht. Durch v
Schwefelsäure wird Schwefelarsenik au
Flüssigkeiten gefällt. Das Schwefelarse
sublimirt. Oft bleibt ein schwarzer R
von Schwefelmolybdän dabei zurück *).

Auffindung des Arseniks im Zinn.

Wöhler **) giebt als die beste Meth
Auffindung des Arseniks im Zinn an, d
das Zinn in Salzsäure auflösen, das s
wickelnde Gas zur Befreiung von Salzsäu
Wasser leiten, dasselbe anzünden und
der Marsh'schen Probe gegen die Flam
Porcellanscheibe halten soll. Diese R
probe könnte leicht als quantitative Prüf
gewandt werden, wenn man das Gas dur
ser, worin ein wenig Kalihydrat aufge
und darauf durch feinvertheiltes und ge
Kupfer, welches in einer Glasröhre glüh
halten wird, leiten würde, wobei der
gehalt mit dem Kupfer verbunden zurü
und dem Gewichte nach bestimmt werde
Nachdem das Zinn aufgelöst worden ist
das in der Flasche zurückgebliebene Ga

---

*) Ist die Auflösung des Eisens ohne Wärme g
so geht das Arsenik als arseniksaures Salz in die A
Erhitzt man sie nach dem Filtriren bis zum Sieden
sie sich; der weisse flockige Niederschlag ist arse
Eisenoxyd. Dies ist der Grund, warum man da
in dem kohligen Rückstand zu suchen hat, wenn
lösung des Eisens unter Erhitzung geschah. W

**) Annal. der Pharmac. XXIX. pag. 216.

Wasser ausgetrieben und durch das glühende Kupfer streichen gelassen.

Elsner *) schreibt vor, das arsenikhaltige Zinn durch Schwefelwasserstoff zu fällen, den Niederschlag scharf auszutrocknen, zu wiegen und in einem Strom von Wasserstoffgas zu erhitzen, wobei zuletzt reducirtes Zinn übrig bleibt, aus dessen Verlust der Arsenikgehalt berechnet wird. Diese Prüfung ist aus zweierlei Gründen untauglich: 1) weil das arsenikhaltige Zinn nicht ohne Verlust seines Arseniks aufgelöst werden kann, wenn dessen Quantität nicht gar zu gross ist, und 2) weil man den Schwefelungsgrad des Arseniks nicht mit Zuverlässigkeit kennen kann, wenn der Versuch mit einem schon oxydirten arsenikhaltigen Präparat angestellt wird.

Bestimmung des Oxydationsgrades des Mangans in manganhaltigen Mineralien.

Es ist im Allgemeinen nicht leicht, bei der Analyse von Mineralien, die durch Salzsäure nicht zersetzt werden, zu bestimmen, ob ihr Mangangehalt von Oxyd oder von Oxydul herrührt. Gewöhnlich hat man angenommen, dass das letztere, als stärkere Basis, in den Silicaten enthalten sei, auch wenn deren rothe oder braune Farbe auf Oxyd deuten möchte. Aus dem Verlust der Analyse den Sauerstoffgehalt im Manganoxyd abzuleiten, wird stets zu unsicher. Aber es giebt eine sehr einfache Methode, darüber völlig sichere Kenntniss zu erlangen, die darin besteht, dass man das Mineral mit Fluorwasserstoffsäure zersetzt, die immer eine dem Oxydationsgrade des Mangans entsprechende Fluorverbindung giebt. Von dem Oxydul erhält man eine in der Säure

*) Journ. für pract. Chemie. XVII. pag. 234.

bindung, von dem Oxyd dagegen eine lei
in Lösung tief rothe Verbindung, die
dunsten der überschüssigen Säure in
Krystallen anschiesst.

Neue Cupellirungsmethode für Gold.

L. Thompson*) giebt folgende M
die Cupellirung des Goldes an: Man
einem kleinen Tiegel 6 Gran Gold, 1
ber, 8 bis 12 Gran Chlorsilber und 5
crepitirtes Kochsalz bis zur Verbindun
des mit dem Silber zusammen. Die fr
talle, welche das Gold enthalten kann,
Silber aus dem Chlorsilber und werden
gezogen. Der Regulus wird heraus
ausgeplattet und auf gewöhnliche W
die Quart geschieden.

Fällungsmittel für Gold.

Wackenroder**) hat gezeigt, d
lige Säure das empfindlichste Reagens
ist, und selbst die Eisenoxydulsalze
Aber die Lösung darf keinen grossen
von Salzsäure und auch nicht von Sa
halten, die beide die Wirkung derselb
dern. Die Salzsäure muss daher mögli
mit Kali oder Natron gesättigt und da
sung mit schwefliger Säure vermisch
Sie wird von einer geringen Spur
und beim Kochen fällt metallisches G

Marsh'sche Arsenikprobe.

Die Marsh'sche Arsenikprobe (Jah
S. 191) hat sich bei den darüber angest
suchen unter allen als die empfindlichs
verlässigste ausgewiesen und ist in allg

*) L. and E. Phil. Magaz. XV. pag. 210.

**) Journ. für pract. Chemie. XVIII. pag. 29

wendung genommen. Der dagegen gemachte Einwurf, dass auch Antimon bei einer ähnlichen Behandlung eine Gasart giebt, die sich in vieler Hinsicht wie das Arsenikwasserstoffgas verhält, gab ihr eine Art von Unsicherheit, die in gerichtlichen Fällen von grosser Bedeutung ist, da bei Anwendung dieser Probe Brechweinstein leicht für weissen Arsenik gehalten werden könnte. Es war also von grosser Wichtigkeit unterscheiden zu können, ob der schwarze Fleck, welchen das angezündete Wasserstoffgas auf einem gegen die Flamme gehaltenen Porcellanscherben hervorbringt, von Arsenik oder von Antimon herrührt. Hierüber sind mehrere Versuche angestellt worden, die jedoch nicht von der Sicherheit waren, wie man für eine so genaue Probe wünschen konnte. Marsh *) hat nun folgende Probe angegeben, die dem Zweck zu entsprechen scheint. Wenn das durch ein aufwärts gerichtetes Rohr ausströmende Gas angezündet wird, und man sieht dass es auf einer unmittelbar in die Flamme gehaltenen Porcellanscheibe einen schwarzen Fleck hervorbringt, so nimmt man eine andere Porcellanscheibe, lässt einen Tropfen destillirtes Wasser darauf fallen, kehrt den Tropfen nach unten und hält ihn eine Weile in einer Entfernung von 1 Zoll gegen die Flamme. Das Metall wird dann in dieser oxydirt und das Oxyd von dem Wasser aufgenommen. War es Arsenik, so ist nun der Tropfen eine Lösung von arseniger Säure, war es Antimon, so hat das Wasser nichts aufgenommen. Lässt man dann daneben einen Tropfen salpetersaures Silber-

*) Journ. für pract. Chemie. XVIII. pag. 445.

moniaks fallen, und vereinigt die Tropfen
eines Glasstabs, so entsteht die bekann
Trübung von arsenigsaurem Silberoxyd,
die so empfindliche Hume'sche Arsenikpr
macht, die jedoch nur da anwendbar ist,
arsenige Säure frei von fremden Einmischu
Ist der Gehalt an Arsenik gering, so l
diese Weise die Reaction leicht undeut
unbestimmt werden. Man befeuchtet d
langes Glasrohr von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{3}$ Zoll inneren
messer inwendig mit Wasser, hält dass
recht und mit der unteren Öffnung über d
der brennenden Flamme, damit das Verbr
product das Glasrohr durchströmt, wobe
senige Säure vollständig in dem Wass
fangen werden kann. Der Inhalt des Ro
dann mit einigen Tropfen Wassers hera
und mit salpetersaurem Silberoxyd-A
geprüft.

Die beste Form für ein solches Glasro
die sein, dass es in dem unteren Ende
förmig erweitert ist, damit von dem war
strom nichts vorbei gehe, und die be
es zu befeuchten, die, dass man die Dä
kochendem Wasser durch dasselbe saugt
es überall mit einem Hauch beschlagen w
nicht wieder herabfliesst.

Chevallier*) hat vorgeschlagen,
durch ein zwischen glühenden Kohlen
Rohr, das mit Porcellanscherben gefüllt
leiten. Das Arsenik bleibt dann auf de

*) Jour. de Ch. Med. 2 Ser. V. pag. 380.

lanscherben zurück, von welchen sich darauf ein Theil weiter nach vorn hin in dem Rohr sublimirt. Ausserdem hat er gefunden, was sich auch a priori voraussagen liess, dass keine der Schwefelungsstufen des Arseniks bei der Marsh'schen Probe das geringste Zeichen von Arsenikgehalt zu erkennen geben, wenn sie nicht zufälligerweise ein wenig arsenige Säure enthalten, wie dies zuweilen der Fall ist. Eben so verhalten sich die Kobalterze. Aber natürliches gediegenes Arsenik giebt Arsenikwasserstoffgas in Menge.

Die Marsh'sche Probe wird wohl künftig, als die leichteste und sicherste unter allen, allgemeine Anwendung finden. Ist die Aufgabe, nur das Vorhandensein von Arsenik zu erkennen, so ist das nun angeführte Auffangen der arsenigen Säure in einem feuchten Rohr alles, was erforderlich ist.

Ich kann jedoch nicht davon abgehen, dass die von mir im Jahresb. 1838 S. 192 vorgeschlagene Methode zur Auffangung des Arseniks aus dem Gase von allen bis jetzt versuchten die sicherste und beste ist. Ich wiederhole sie hier: Man legt ungefähr in die Mitte eines engen Glasrohrs, das z. B. 1 Linie inneren Durchmesser hat, an einen zusammengerollten Stahl- oder noch besser Kupferdraht eine 1 bis 1½ Zoll lange Schicht von Kupferoxyd und reducirt dieses mit einem Strom von Wasserstoffgas auf die Weise, dass das Oxyd in der Flamme einer Spirituslampe glühend erhalten wird, so lange sich noch Wasser bildet. Wenn das Rohr hinter dem reducirten Kupfer von dem gebildeten Wasser durch Trocknen befreit worden ist, lässt man es erkalten, während noch Wasserstoffgas durch dasselbe hindurch geht. Nachdem das

Luft durch dasselbe gesogen, um das W
gas daraus zu entfernen, und gewog
es dann zum Gebrauch vorbereitet ist.

Die Schwefelsäure, welche bei de
schen Probe angewandt werden soll,
weder vollkommen rein sein, oder vor
gende Weise vorbereitet werden: Si
der 6 fachen Gewichtsmenge Wassers
in eine Flasche gegossen und Schwefel
gas in dieselbe geleitet, bis die Flüs
diesem gesättigt ist. Dabei fällt Blei,
Arsenik nieder, womit die im Hand
mende Säure häufig verunreinigt ist. I
wird wohl verschlossen und in gelind
klären gelassen. Nach 24 bis 48 Stu
sie von den Schwefelmetallen abfiltrirt
lange gekocht als sie noch einen Ge
Schwefelwasserstoff oder nach schwefl
entwickelt, und nun erkalten gelassen
nun in dem Zustande, in welchem
Probe angewandt werden kann. Gan
gilt für Salzsäure, wenn man diese anwe

Das Zink muss destillirt worden se
ches im Handel vorkommende Zink ist
nik verunreinigt und deshalb bei diesen
heit auf eine gefährliche Weise trüge
muss es daher nach der Marsh'schen
sorgfältig prüfen, bevor man es anwen
Zink wird zu diesem Zweck in eine F
legt, in deren Hals mittelst eines dich
ein Gasentwickelungsrohr eingebracht is
Rohr ist in einen rechten Winkel geb
am Ende mit dem vorhin erwähnten

welchem sich Kupfer befindet, mittelst eines Kautschukrohrs luftdicht verbunden. Das Rohr ruht auf dem Gestelle einer Spiritus-Lampe, um das Kupfer glühen zu können. Auf das Zink wird ein Gemisch von Wasser und arsenikfreier Schwefelsäure gegossen und, wenn die atmosphärische Luft durch das Wasserstoffgas ausgetrieben ist, wird die Lampe angezündet und das nach der Flasche gerichtete Ende des Kupfers zum Glühen gebracht und im Glühen erhalten, bis alles Zink aufgelöst ist. Wenn dabei das Kupfer vorne seine Farbe nicht verändert hat, und beim Wägen nicht schwerer gefunden wird, so kann das Zink angewandt werden, widrigenfalls es zu verwerfen ist. Die geringste Quantität von Arsenik wird entdeckt, wenn man den vorderen Theil des geglühten Kupfers mit der Löthrohrflamme behandelt, wobei sich der Arsenikgeruch deutlich zu erkennen giebt. Ich erlaube mir, ganz besonders darauf aufmerksam zu machen, dass man dieses genau beachte, weil man, wenn diese Vorsicht versäumt wird, bei gerichtlichen Untersuchungen leicht einen Eid darauf ablegen könnte, man habe Arsenik in einer Probe gefunden, wo keine Spur davon vorhanden war.

Mit derselben Sicherheit lässt sich Eisen nicht anwenden, weil sich bei der Auflösung desselben eine Portion Arsenik mit dem Eisen zu einem schwarzen Pulver von Arsenikeisen verbindet, auf welches die Säure keine Wirkung ausübt.

Die organische Substanz, vergiftete Speisen oder Getränke, oder die Contenta aus dem Magen oder den Gedärmen, welche untersucht werden sollen (und worin sich nach den bereits in meinem

Lehrbuche beschriebenen Vorsichtsre
Körner von arseniger Säure entdecken
welchem Fall die Reduction derselben
vollkommen hinreicht), werden mit ein
der präparirten Schwefelsäure vermisc
kocht, um unsichtbare Theile von arse
aufzulösen und um das, was sich so
Marsh'schen Probe coaguliren würde,
liren. Die Flüssigkeit wird durch e
abgeschieden und das Coagulum ausge

Zur Gasentwickelung bedient man
einfachen, hinreichend geräumigen Fl
aber eine so weite Öffnung hat, das
hinein passt, der zwei Röhren aufneh
nämlich das Gasentwickelungsrohr und
Rohr, durch welches die Flüssigkeit in
gegossen werden kann. Man legt da
die Flasche, verschliesst sie und giesst
mit Wasser verdünnte arsenikfreie Sch
hinein, welche Wasserstoffgas entwick
durch die in dem Apparat eingeschloss
phärische Luft austreibt. Wenn diese
gen und keine Explosion mehr zu befü
wird das Rohr mit dem Kupfer angeb
dieses glühend gemacht. Jetzt wird
aufrechte Rohr in dem Korke, welch
sein muss, dass es bis nahe auf den Bo
die auf einem Arsenikgehalt zu prüfen
keit eingegossen. Das Wasserstoffgas
Anfange der Operation entwickelt wir
leicht begreiflichen Gründen reicher a
wasserstoffgas und wird zuletzt immer ä
sich die Quantität der arsenigen Säu
Flüssigkeit fortwährend vermindert.

daher die ersten Gasportionen dadurch nicht verlieren, dass man damit die Luft austreibt. Je schwächer die Gasentwickelung geschieht, desto sicherer ist die Probe. Wenn die Gasentwickelung am Ende anfängt abzunehmen, so kann sie durch neu hinzugegossene Schwefelsäure noch einige Male wieder verstärkt werden, um die letzten Spuren von arseniger Säure in der Flüssigkeit wegzunehmen, wenigstens soweit dies möglich ist. Keine Spur von Arsenik geht mit dem Wasserstoffgase weg, welches durch das glühende Kupfer gegangen ist.

Nach Beendigung des Versuchs ist der vordere Theil des Kupfers durch Arsenikkupfer silberweiss. Die Gewichtszunahme des Rohrs besteht in Arsenik. Eine kleine von dem weissen Theil genommene Probe giebt vor dem Löthrohre unter allen den entscheidendsten Beweis, dass das Aufgenommene Arsenik ist, nämlich durch den unverkennbaren Geruch. Will man aus dem Kupfer das Arsenikkupfer abscheiden, so digerirt man es mit Kupferchlorid und Salzsäure, worin sich das reine Kupfer auflöst mit Zurücklassung des Arsenikkupfers, welches durch Waschen mit Salzsäure von Kupferchlorür befreit wird.

Zu diesen Versuchen kann man auch gewogenes Kupferoxyd anwenden, welches vorher zur Austreibung aller Feuchtigkeit in einem durch das Rohr geleiteten Strom von atmosphärischer Luft geglüht worden ist. Aus dem Gewicht des Oxyds kennt man das des Kupfers. Während des Versuchs wird das Oxyd zu Metall reducirt und was dieses dann mehr wiegt als nach der Rechnung, ist Arsenik. Enthielt das Gas auch

Antimon, so wird auch dieses von dem
aufgenommen, aber das Antimonkupfer g
dem Löthrohr keinen Geruch. Sind sie
ander vermischt, so erkennt man den Ar
ruch sogleich, besonders wenn man ei
Soda oder Borax zusetzt.

Bedient man sich aber der Marsh'sc
thode, um die arsenige Säure in einen
ten Rohr aufzusammeln, so verfährt man
aber das Gasentwickelungsrohr wird z
rechtwinklig gebogen, oder es ist ganz
und am Ende, wo das Gas angezündet
soll, feiner ausgezogen. Man muss zwe
Röhren zum Wechseln haben, damit d
nachdem es von der Flamme erhitzt wo
abkühlen kann, während das andere g
wird. Da die Quantität oft sehr gering
muss man in dem Rohr möglichst viel
arsenigen Säure aufzufangen suchen, um
deutige Reactionen zu bekommen.

Orfila's Arsenikprobe.

Bei dem Aufsuchen von Arsenik in
ist es oft der Fall, dass die zur Rettung
storbenen angestellten Versuche das Gift
Magen und den Gedärmen weggeschaft
dass man von dem Ausgebrochenen ni
sammelt hat und dass es also auf dies
unmöglich geworden ist, das Arsenik,
alle Symptome und wahrscheinlicher Verd
eine Vergiftung deuten, entdecken zu
Der Tod kann dessenungeachtet durch
erfolgt sein, welches absorbirt worden is
ser Umstand hat den grössten Toxicologen
Zeit, Orfila, zu Versuchen veranlasst,
alle Theile des Körpers eine Spur von

enthalten, die sich nachweisen liesse*), und diese Versuche sind vollkommen geglückt. Das Princip davon ist folgendes: Man nimmt ein grösseres Stück von einem Körpertheil einer Leiche, z. B. die Hälfte der Leber, eine Lunge, zerschneidet es in kleine Stücke und kocht diese mit Wasser aus, dem sehr wenig Kalihydrat zugesetzt ist, z. B. 2 bis 3 Gran trocknes Kalihydrat auf die ganze Quantität, und setzt das Kochen 6 Stunden lang fort. Dadurch wird gewöhnlich der ganze Arsenikgehalt ausgezogen, jedoch nicht immer. Die Lösung wird mit Salzsäure sauer gemacht und filtrirt. Das abgeschiedene Ungelöste wird im Wasserbade vollkommen ausgetrocknet und, gleichwie die filtrirte Lösung, einer besonderen Behandlung unterworfen.

1. Die *Lösung* lässt man alles Fett, was sie enthalten kann, absetzen und scheidet es dann ab. Man übersättigt sie mit Schwefelwasserstoff und lässt sie damit 48 Stunden lang stehen, damit sich das Schwefelarsenik absetze, das man auf einem Filtrum sammelt. Die abfiltrirte Flüssigkeit, welche auf diese Weise nicht völlig arsenikfrei wird, verdunstet man zur Trockne. Dies ist jedoch überflüssig, wenn der erhaltene gelbe Niederschlag Arsenik enthält; zuweilen ist es aber nur eine organische Materie.

Der gelbe Niederschlag wird bis zur völligen Oxydirung des Arseniks und Schwefels mit Königswasser behandelt und die Lösung im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet. Sie lässt ein Gemisch von Arseniksäure und Schwefelsäure zurück,

---

*) Journ. de Ch. Med. 2 Ser. V. pag. 451. 516. 576.

löst und in dem Marsh'schen Appara
delt. Giebt sich dann keine Spur vo
zu erkennen, so wird das, was nach
dunsten bis zur Trockne der mit Schwe
stoff gefällten Flüssigkeit zurückgeblie
mit Salpetersäure von 1,37 verkohlt u
gleich weiter unten angeführt werden so
behandelt.

2. Das *getrocknete Ungelöste* wird e
Orfila erfundenen Verkohlungsprocess
fen, was auf folgende Weise geschieht:
hitzt Salpetersäure von 1,37 bis 1,41 sp
wicht, nachdem man sie mit salpetersa
beroxyd destillirt hat, um allen Verda
Gehalts an Arsenik zu beseitigen, in e
cellanschale über Kohlenfeuer bis nahe zu
und trägt in Zwischenräumen von einigen
3 bis 4 Stücke von der getrockneten M
einander hinein. Sie lösen sich unter
Entwickelung von rothen Dämpfen auf
Flüssigkeit besitzt, wenn alles aufgelöst
ist, eine hellgelbe Farbe, die bei fortg
Verdunsten orange und am Ende dunkelr
und an den Rändern anfängt hier und
kohlte Stellen zu bekommen. Nach einige
blicken fängt sie an, einen dicken, und
tigen Rauch auszustossen. Man nimmt
sogleich vom Feuer. Die Verwandlung g
von selbst fort, die Masse raucht und bl
auf, ohne jedoch überzusteigen, und, we
vorüber ist, bleibt eine poröse Kohle
Nach dem Erkalten wird diese in eine
oder Porcellanmörser zu Pulver gerieben

Wasser ausgekocht. Dieses wird nun in den, bereits mit Zink und verdünnter Schwefelsäure versehenen Marsh'schen Apparat gegossen. Scheidet sich dabei eine schwarze oder braune Masse ab, die einen Schaum bildet, der überzusteigen droht, so muss die Flüssigkeit sogleich in einen grossen verkorkten Trichter gebracht, das Zink mit ein wenig Wasser abgespült und dieses Spülwasser auch mit in den Trichter gegossen werden. Der Schaum begiebt sich dann oben auf und das Liquidum kann nun nach einer Weile wieder in den Apparat abgelassen werden. Giebt sie Schaum, aber weniger, so giesst man eine dünne Schicht Baumöl oben auf die Flüssigkeit, wodurch das Schäumen verhindert wird. Orfila zündet das Wasserstoffgas an und lässt es gegen echtes Porcellan brennen, aber so oft gegen eine andere Stelle, bis es nicht mehr von der Flamme geschwärzt wird.

Er zieht die vorhergehende Behandlung mit Kali, Salzsäure und Schwefelwasserstoff vor, wiewohl man auch die eben erwähnte Operation sogleich vornehmen kann, nachdem man die für die Prüfung bestimmte Substanz, ohne vorhergegangenes Auskochen, getrocknet hat.

Zum Gelingen dieser Verkohlungs-Operation thierischer Stoffe ist eine Salpetersäure von bestimmter Stärke und eine bestimmte Quantität davon erforderlich. Nimmt man zu viel Salpetersäure, so entzündet sich die Masse bei der Verkohlung und das Arsenik raucht weg. Verschiedene Körpertheile erfordern ungleiche Mengen von Salpetersäure, worüber er folgendes angiebt:

Getrocknetes Blut, 3 Unzen, Salpetersäure von

kleines Gehirn von einem Erwachsenen G
Salpetersäure 2 Pfund 4 Unzen. Beide
getrocknet, 5½ Unze, Salpetersäure 1 Pfu
Herz 6 Drachmen, Salpetersäure 5 Unze
Leber 12 Unzen, Salpetersäure 34 Unze
Milz 12 Drachmen, Salpetersäure 3½ Unze
und Gedärme 3 Unzen, Salpetersäure 9
Die beiden Nieren 2 Unzen, Salpetersäu
zen. Muskeln 22 Unzen, Salpetersäure
4 Unzen.

Rückstand von der Einkochung des mit
felwasserstoff gefällten Decocts 3 Unzen, S
säure 9 Unzen.

Alle diese Substanzen müssen so st
möglich getrocknet worden sein.

Orfila hat auf diese Weise aus Leich
mehrere Jahre begraben gewesen waren,
ausgezogen; aber er macht aufmerksam
Nothwendigkeit, dass man, wenn der Sa
geworden und die Leiche mit Erde umge
die Erde des Begräbnissplatzes auf eine Ent
von 3 Fuss von der Leiche aufsammele, s
mit Wasser auskoche und diese Lösung m
und Schwefelsäure auf Arsenik prüfe, w
Arsenikgehalt, von einer schon vorher z
vermoderten Leiche, leicht irre führen kön
nicht der Fall ist, so lange der Sarg noch
schädigt ist. Er hat die Erde von Beg
plätzen untersucht und darin unzweideutige
von Arsenik gefunden. Eine Frau, die mit
vergiftet, aber hernach gerettet war, wurd
Vorschrift des Arztes zur Ader gelassen u

Blut eingetrocknet, in diesem fand Orfila nach der eben angegebenen Methode Arsenik.

Orfila geht im Übrigen alle Einzelheiten der Arsenikprobe genau durch, er hat alle Versuche angestellt um sich zu überzeugen, dass die dabei angewandten Reagentien nicht arsenikhaltig seien, in welcher Beziehung ich auf seine lehrreiche Abhandlung verweisen muss.

Malle's Arsenikprobe.

Malle*) hat eine andere Methode zur Ausziehung des Arseniks aus Thierstoffen vorgeschlagen, die in manchen Fällen Aufmerksamkeit zu verdienen scheint. Die Masse wird im Wasserbade fast eingetrocknet, durch Ausziehen mit Äther und darauf mit Alkohol von Fett befreit, dann in einer Porcellanschale mit Ammoniumsulfhydrat übergossen und damit im Wasserbade bis zur Trockne digerirt. Aus dem Rückstande zieht man Schwefelarsenik mit Alkohol, der mit kaustischem Ammoniak versetzt worden ist. Der Alkohol wird wieder abdestillirt und der Rückstand mit Königswasser oxydirt, in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Ammoniak gesättigt, so dass sie alkalisch wird, und dann mit schwefelsaurer Talkerde gefällt. Der Niederschlag ist arseniksaure Ammoniak-Talkerde, die mit Leichtigkeit reducirt werden kann, wenn man sie in einem Strom von Wasserstoffgas glüht, wobei das Arsenik metallisch sublimirt wird.

Scheidung von Titan und Tantal.

Wöhler**) hat eine Methode angegeben, um Titansäure und Tantalsäure, welche in Mineralien

---

*) Pharmac. Centralblatt. 1839. pag. 101.

**) Annal. der Pharmac. XXXI. pag. 123.

Man vermischt sie genau mit Zucker
das Gemenge und erhitzt es dann in ei
von Chlorgas, wobei die Chloride ab
Man löst sie in Wasser. Aus der Lö
Schwefelsäure die Tantalsäure, während
säure aufgelöst bleibt.

Mineralogie.

Krystalllehre.

Über die bei der Krystallisation wirkenden Kräfte und Umstände hat Necker*) Speculationen mitgetheilt. Er geht von der Thatsache in der Chemie aus, zufolge welcher ein Körper, der aus einer Lösung in Wasser, in welcher er allein aufgelöst ist, anschiesst, gewöhnlich immer eine einfache Krystallform annimmt, während die Krystallform, wenn gleichzeitig auch andere Körper in der Lösung enthalten sind, secundär wird und nach der ungleichen Natur der zugleich mit aufgelösten Körper auf mehrfache Weise variirt, so dass er, wenn er im ersteren Falle mit der geringsten Anzahl von Flächen anschiesst, in dem letzteren Falle mit einer vermehrten Anzahl krystallisirt, die einen jeden Krystall mehr und mehr der elliptischen oder sphärischen Gestalt näher bringt. Die Ursache dieses Verhaltens würde seiner Ansicht nach darin liegen, dass die Moleküle der Körper nicht, wie Haüy vermuthet hat, polyedrische, sondern dass sie, wie Brewster und Dana annehmen, ellipsoidisch und mit mehreren Axen von ungleicher Kraft ausgestattet sind. Die Krystallisation ist eine Folge der Polarität dieser

*) L. and E. Phil. Mag. XIV. pag. 216.

Krystallbildung bedingt, haben die Kry
einfache Form, so wie sie dieselbe a
Wasser annehmen. Aber wenn durch
handenen, zugleich aufgelösten Körper
wandtschaft des Lösungsmittels zu dem
sirenden mehr und mehr vermindert wird
auch die Polarität für die schwächeren A
sam und der Krystall bekommt danach
ssere Anzahl von Flächen, durch welc
der ellipsoidischen oder sphärischen For
mehr nähert.

Elektrisches Leitungsvermögen der Mineralien.

Über das ungleiche Vermögen der M
die Elektricität zu leiten, sind von Ha
und Henrici*) Versuche angestellt
Diese Versuche sind schon im Jahr 18
stellt, aber das einzelne davon ist mir
bekannt geworden. Sie sind auf 160 Mi
per aus verschiedenen Klassen ausgedehnt
und, wiewohl sie zu gewissen allgemei
hältnissen führen, so finden doch in die
bemerkenswerthe Anomalien statt. Die
nen Schlüsse, welche sie daraus gezoge
sind folgende:

1. Die Eigenschaft, Elektricität zu lei
hört mehr Mineralien an, als man bisher
thet hat.

2. Das Leitungsvermögen zeichnet
die gediegenen Metalle und deren Legi
aus, darauf folgen die Schwefelmetalle u
talloxyde.

---

*) Versuche über das elektrische Leitungsverm
Mineralkörper, von J. F. L. Hausmann und J. C. H

3. In Betreff dieser hat es sich jedoch gezeigt, dass die am besten krystallisirten und gleichzeitig metallglänzenden vollkommene Leiter sind, während dagegen die gut krystallisirten, aber nicht undurchsichtigen und metallglänzenden, oder die erdförmigen, sehr schlechte Leiter sind. Die Schwefelmetalle, welche zu den Kiesen gehören, sind gute und die, welche zu den Blenden gehören, schlechte Leiter. Der Anatas hat die Anomalie herausgestellt, dass er von einigen Fundorten ein guter Leiter, und von anderen fast ein Nichtleiter ist. Der Rutil ist auch ein schlechter Leiter.

4. Gewisse Körper, die eine grosse chemische Analogie haben, besitzen ein sehr verschiedenes chemisches Leitungsvermögen. Der Diamant ist ein Nichtleiter, und der Graphit und Anthracit sind gute Leiter. Der Bernstein ist ein Nichtleiter und der Retinasphalt ein Halbleiter. Magneteisen, Titaneisen und Tantalit sind gute Leiter, Chromeisen leitet sehr schwach. Schwarze Hornblende und Augit sind gute Leiter, Grammatit und Diopsid sind fast Nichtleiter. Schwarzer Turmalin und Pleonast ebenfalls. Der Unterschied scheint also nicht bloss in einem ungleichen Eisengehalt zu liegen.

5. Je nachdem der elektrische Strom parallel mit der Axe des Krystalls oder rechtwinklig gegen dieselbe ging, konnte kein ungleiches Leitungsvermögen gefunden werden.

Specifisches Gewicht der Mineralien.

Breithaupt*) hat seine Bestimmungen der specif. Gewichte der Mineralien fortgesetzt und

*) Journ. für prakt. Chemie XVI. pag. 475.

welche ich verweisen muss.

Künstlich hervorgebrachte Mineralien.

Becquerel*) hat die Bildung einige
felmetalle auf elektrisch chemischem W
demselben krystallisirten Zustande, in
sie im Mineralreiche angetroffen werden,
ben. Er stellt nach der für seine Ve
dieser Beziehung gewöhnlichen Method
z. B. 12 U förmige Röhren zusammen
festigt sie mit der Biegung auf einem
dass sie einen Ring bilden. In die Bi
Thon gesteckt, so dass die Flüssigkeiten
den Schenkel sich nicht anders als in d
berühren können. In den einen Schen
er, nachdem darin der Thon mit Baum
deckt worden ist, um die Einmischung
fall in den Thon zu verhindern, eine Lö
Schwefelkalium, entweder $\acute{K}$ oder $\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{K}$, un
anderen Schenkel eine Lösung von salpet
Kupferoxyd in Wasser. Aus diesen Röh
dann eine elektrische Säule gemacht, inde
streifen von Kupfer und einem andern M
einigt werden und dasjenige Metall, desse
felmetall gebildet werden soll, in das S
kalium gesenkt wird, das Kupfer abe
Kupferlösung. In dieser wird dann da
reducirt, die Säure und der Sauerstoff ge
der entgegengesetzten Seite, wo sie gege
fel, der sich mit dem Metall verbindet
tauscht werden. Da diese Verbindung lan
bildet wird, so schiesst sie in Krystallen

Auf Silber bekommt man in einige

*) Comptes Rend. 1839. 1 Sem. pag. 783.

Lamellen, die mit kleinen octaëdrischen Krystallen von Schwefelsilber bedeckt sind. Auf Kupfer entstehen in $\acute{K}$ Krystalle von $\acute{C}u$ oder sogen. Kupferglanz, aber in $\overset{\prime\prime}{\acute{K}}$ theils reiner krystallisirter Schwefel, theils ein irisirendes krystallisirtes Sulfuret von $\acute{K}\acute{C}u$. Mit Blei bildet sich Bleiglanz, der, wenn die Lösung verdünnt ist, in krystallinischen Warzen anschiesst, der aber aus einer concentrirten Lösung pulverförmig niederfällt. Am Ende werden ausser dem Bleiglanz, wenn sich auf Kosten der Luft $\overset{\prime\prime}{\acute{K}}$ gebildet hat, auch kleine, farblose, in der Luft unveränderliche Krystalle von $\acute{K}\acute{P}b$ erhalten.

Neue Mineralien.

G. Rose*) hat verschiedene neue Mineralien aus Sibirien beschrieben, nämlich:

Tschewkinit.

1. *Tschewkinit* (benannt nach dem General Tschewkin, Chef des Bergkorps in Petersburg) vom Ilmengebirge bei Miask. Ist sammetschwarz, in äusserst dünnen Splittern bräunlich durchscheinend, derb, flachmuschelig im Bruch, glasglänzend, giebt einen braunen Strich. Ist ein wenig härter, als Apatit. Specif. Gewicht = 4,508 bis 4,509. Verglimmt vor dem Löthrohr wie Gadolinit, schwillt stark auf, wird braun und schmilzt dann zu einer schwarzen Kugel. Schwillt im Kolben auf und giebt ein wenig Wasser. Giebt mit Borax ein durch Eisen schwach gefärbtes Glas, welches durch einen grösseren Zusatz sogleich trübe wird. Schmilzt mit Soda, breitet sich aus und zieht sich leicht in die Kohle. Bei der Reduction werden Eisenflittern erhalten. Er

*) Poggendorff's Annal. XLVIII. pag. 551.

ist ein Silicat von Cerium, Lanthan u
mit Spuren von Kalkerde, Talkerde,
und Yttererde.

Uranotantal.

2. *Uranotantal* vom Ilmengebirge, w
Äschynit vorkommt. Bildet platte Kö
undeutlichen krystallinischen Flächen. D
haben höchstens die Grösse einer Haseln
sind auf dem Bruch sammetschwarz, u
men metallglänzend, undurchsichtig. D
ist dunkelbraun. Härte zwischen Apatit
spath. Specif. Gewicht = 5,625. Vergl
Gadolinit, wird schwarzbraun und zerspr
crepitirt etwas im Kolben und giebt
Schmilzt an den Kanten zu einem schwa
Ist leichtlöslich in Borax, giebt in der
Flamme ein gelbes Glas, das in der innere
schwarzgrün wird, mit einem Stich ins
lange es noch warm ist. Geflattert wi
durchsichtig und gelblichbraun. Von
salz wird es leicht aufgelöst und giebt i
sseren Flamme ein hellgrünes, und in de
ein smaragdgrünes Glas. Auf Platinbl
sich mit Soda ein Mangangehalt. Beste
sächlich aus Tantal und Uran, beide ve
auf ihrer niedrigeren Oxydationsstufe.

Perowskit.

3. *Perowskit* (nach Hrn. Perowski)
matowsk bei Slatoust. Kommt so selten
nur eine einzige Stufe davon bekannt ist
in Hexaëdern krystallisirt mit vollkommen
gängen, die parallel mit den Krystallfläc
Ist grau bis schwarz, stark glänzend bis
glänzend auf den Krystallflächen, wenige
Durchgangsflächen. Ritzt Apatit, wird du
spath geritzt. Specif. Gewicht = 4,017.

nicht vor dem Löthrohr, wird von Borax und Phosphorsalz aufgelöst und giebt in der inneren Flamme die Reaction des Titans. Bildet mit Soda eine grünliche Schlacke, die sich mit mehr Soda in die Kohle saugt, giebt aber keine Metallflitter bei der Reductionsprobe. Das Mineral enthält Titansäure und Kalkerde, was ausserdem noch, ist nicht untersucht.

Pyrrhit.

Pyrrhit (von πυῤῥός, gelb) von Alabaschka bei Mursinsk. Äusserst selten. Sitzt auf gelblichen, regelmässigen Feldspathkrystallen mit sechsseitigen Tafeln von röthlich weissem Lithionglimmer, nebst Albit, braunem Bergkrystall und Topas. Bildet octaëdrische Krystalle von wenig Glanz und von pomeranzengelber Farbe. Unschmelzbar, schwärzt sich jedoch an der geblasenen Stelle und färbt die Flamme gelb. Löst sich in Borax und Phosphorsalz in Menge zu einem klaren Glas auf, welches sich erst nach einem starken Zusatz ins Gelbgrüne zieht. Schmilzt mit Soda, breitet sich aus und zieht sich in die Kohle, giebt einen geringen weissen Beschlag, der wie Zinkoxyd aussieht, aber es reducirt sich kein Metall. Ist unlöslich in Salzsäure. Die Bestandtheile sind noch ganz unbekannt.

Hydrargillit.

5. *Hydrargillit* von Achmatowsk bei Slatoust. Ist krystallisirt und gehört zu den 3- und 1-achsigen System. Bildet sechsseitige Prismen, die an den Enden mit der geraden Endfläche begränzt und an den Seitenkanten durch die Flächen des zweiten sechsseitigen Prisma schwach abgestumpft sind. Die Flächen des ersten sechsseitigen Prisma sind schwach vertical gestreift, die übrigen Flächen eben. Hat Durchgänge, die pa-

lich weiss. Die Endflächen haben starken Perlmutterglanz, die Seitenflächen schwachen Glasglanz, am schwächsten auf denen des ersten sechsseitigen Prisma's. Ist weniger hart als Kalkspath. Die Endflächen werden von diesem leicht geritzt, schwieriger die Seitenflächen. Wird vor dem Löthrohr weiss, und undurchsichtig, blättert sich auf, schmilzt nicht und leuchtet stark, ohne die Flamme zu färben. Giebt im Kolben viel neutrales Wasser. In einem Rohr lassen sich keine Zeichen von Flusssäure wahrnehmen. Von Borax und Phosphorsalz wird er leicht zu einem klaren Glas aufgelöst. Giebt mit Boraxsäure und Eisen kein Phosphoreisen. Schmilzt nicht mit Soda zusammen. Wird durch salpetersaures Kobalt schön blau. Das Mineral scheint ein Hydrat von Thonerde zu sein, wonach sein Name gebildet worden ist.

Barsowit.

Barsowit kommt in losen, ziemlich grossen Steinblöcken vor, die bei Barsowskoy im Goldsande liegen, wo sie in Menge erhalten werden, neben blauem Korund und körnigem, schwarzgrünen Ceylanit. Das Mineral hat Ähnlichkeit mit Skapolith. Derb, mit Durchgängen, schneeweiss, an den Kanten durchscheinend, schwach perlmutterglänzend, oder auch matt. Härte zwischen Apatit und Feldspath, fast gleich der des letzteren. Specif. Gewicht = 2,752.

Schmilzt zu einem blasigen Glas, ohne Farbe. Giebt mit Phosphorsalz ein Kieselskelett, mit Borax ein klares farbloses Glas. Schmilzt mit wenig Soda zu einem Glas, mit mehr zu einer Schlacke.



Gelatinirt mit Säuren. Besteht nach Varrentrapp's Analyse aus:

Kalkerde	15,46
Talkerde	1,55
Thonerde	33,85
Kieselsäure	49,01

$$= \left.\begin{matrix} M \\ C \end{matrix}\right\} S^2 + 3 A S.$$

Selenigsaures Bleioxyd.

Kersten *) hat ein neues Mineral von Tannenglasbach bei Hildburghausen aus der Grube Friedrichsglück beschrieben, welches selenigsaures Bleioxyd ist. Es kommt mit Selen-Kupferblei, Malachit, u. s. w., vor. Ist schwefelgelb, bildet Warzen von Fettglanz, giebt einen weissen Strich, ist faserig im Bruch, spröde, hat Durchgang in einer Richtung. Decrepitirt vor dem Löthrohr, ohne eine besondere Spur von Wasser abzugeben. Schmilzt beim Glühen im Kolben zu einem dunklen Tropfen, entwickelt aber dann Selen. Bei stärkerer Hitze wird daraus ein wenig selenige Säure sublimirt. Schmilzt auf der Kohle, wird zu einer Schlacke reducirt, giebt ein Bleikorn und um dasselbe herum einen Beschlag von Selen. Mit Flussmitteln giebt es Spuren von Kupfer. Die Lösung des Minerals in Salpetersäure verhält sich ganz so, wie eine Lösung von selenigsaurem Bleioxyd mit einem sehr geringen Gehalt von selenigsaurem Kupferoxyd. Es ist das erste Beispiel von dem Vorkommen des Selens in oxydirter Gestalt im Mineralreiche; das Mineral scheint eine spätere Bildung zu sein, entstanden durch Oxydation von Selenblei.

---

*) Poggendorff's Annal. XLVI. pag. 277.

Es ist auch eingemengt in Hausmann's schla-ckigem Kupferbraun von demselben Orte. Es ist darin mit Kupferoxyd und Eisenoxydhydrat gemengt.

Leucophan. Tamnau*) hat einem, von dem Prediger Esmark entdeckten, bis jetzt noch nicht beschriebenen Mineral von Brevig in Norwegen, den Namen *Leucophan* gegeben. Es besitzt die Krystallform des Apatits und soll, nach einer Analyse des verstorbenen Prof. Esmark, aus Phosphorsäure und Manganoxydul bestehen, ohne Eisen und Kalkerde. Es findet sich in kleinen Quantitäten in einer kleinen Syenitklippe auf Aarö in der Nachbarschaft von Brevig.

Eremit. Dutton**) hat in einem losen Geschiebe von Albitgranit, nahe bei Watertown in der Nachbarschaft von Connecticut in Nordamerica, ein neues Mineral entdeckt. Es scheint sehr selten zu sein und ist im anstehenden Granit derselben Art nicht gefunden worden. Es ist krystallisirt in kleinen Krystallen, die dem monoklinischen System (2- und 1-gliedrig) angehören. Sie sind von Dana gemessen und gezeichnet worden. Die Krystalle sind gelbbraun und durchscheinend. Bruch muschelig. Specif. Gewicht = 3,714. Unschmelzbar vor dem Löthrohr, aber weiss und durchscheinend werdend. Mit Borax giebt es ein bernsteingelbes Glas, das trübe gelbweiss geflattert werden kann. Giebt Reaction auf Flusssäure. Shepard hält es für ein Fluortitanat; aber da solche bis jetzt noch nicht fossil gefunden worden sind und keine Reaction auf Titan angegeben ist,

---

*) Poggendorff's Annal. XLVIII pag. 504.

**) Daselbst. XLVI. pag. 545.

so dürfte es wahrscheinlicher sein zu vermuthen, dass es Fluorcerium sei, welches auch zu dem Albitgranit gehört.

Kobellit.

Setterberg*) hat ein Mineral aus den Kobaltgruben zu Hvena analysirt. Es kommt da ziemlich häufig in der Kofalls- und Galtgrube vor, und hat eine früher nicht bekannt gewesene Zusammensetzung. Er hat ihm, v. Kobell zu Ehren, den Namen *Kobellit* gegeben. Es sieht wie Schwefelantimon aus, ist aber glänzender. Bruch strahlig. Härte unbedeutend. Giebt einen schwarzen Strich und ein schwarzes Pulver. Specif. Gewicht = 6,29 bis 6,32. Schmilzt vor dem Löthrohr und giebt einen gelben Anflug auf der Kohle, verflüchtigt sich grossentheils mit Zurücklassung eines weissen Metallkorns. Löst sich in starker Salzsäure mit Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Es besteht aus 12,70 Schwefelantimon, 46,36 Schwefelblei, 33,18 Schwefelwismuth, 4,72 Schwefeleisen, $\acute{F}e$, 1,08 Schwefelkupfer, 1,45 Gangart, 0,51 Verlust.

Diese Verhältnisse der Bestandtheile entsprechen der Formel $\acute{F}e^3 \acute{\acute{\acute{S}}}b^2 + 12 \acute{P}b \acute{B}i$. Dass der Eisengehalt keine zufällige Einmischung sei, schliesst er daraus, dass, wenn das Mineral in kochender Salzsäure aufgelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt wird, das Eisen in der Lösung zurückbleibt, und der Niederschlag nicht mehr in Salzsäure löslich ist.

Geokronit.

L. Svanberg**) hat ein, auf der Silbergrube zu Sala im Torgschachte und im Knutsorte vor-

*) K. V. Acad. Handlingar, 1839. pag. 188.

**) Daselbst. pag. 184.

kommendes Mineral analysirt, welches bisher mit dem Weissgültigerz verwechselt worden war. Es ist derb, ohne Durchgänge, aber nach einer Richtung im Bruch geradblättrig und nach einer anderen körnig splittrig. Farbe bleigrau, metallglänzend. Härte zwischen Glimmer und Kalkspath. Specif. Gewicht = 5,88. Schmilzt leicht vor dem Löthrohr mit Reactionen von Arsenik, Antimon und Blei. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus 66,452 Blei, 1,514 Kupfer, 0,417 Eisen, 0,111 Zink, 9,576 Antimon, 4,695 Arsenik, 16,262 Schwefel, mit Spuren von Silber und Wismuth $= \dot{P}b^5 \left\{ \begin{matrix} \overset{'''}{S}b \\ \overset{''}{A}s \end{matrix} \right.$. Es ist also eine neue Sättigungsstufe zwischen Schwefelblei und diesen Sulfiden, von denen wir bis jetzt Verbindungen auf 5 anderen Sättigungsstufen kennen, die weiter unten zusammengestellt werden sollen. Svanberg nennt es Geokronit (von γη, Erde, mit deren Planetzeichen von älteren Chemikern das Antimon bezeichnet wurde, und χρονος Saturnus, dessen Zeichen dem Blei angehörte). Er hat ferner ein grünes, serpentinartiges, am Taberg in Småland

Hydrophit. vorkommendes Mineral untersucht, in welchem Lagerhjelm durch Löthrohrversuche einen Gehalt an Vanadin entdeckt hat. Es ist derb, von unebenem Bruch, berggrüner Farbe, weich, von 2,65 specif. Gewicht. Giebt vor dem Löthrohr Wasser, schmilzt aber nicht. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus 36,193 Kieselerde, 22,729 Eisenoxydul, 1,66 Manganoxydul, 21,082 Talkerde, 2,895 Thonerde, 0,115 Vanadinsäure, 16,080 Wasser $= \left.\begin{matrix} M \\ f \end{matrix}\right\} S^2 + 2 \left.\begin{matrix} M \\ f \end{matrix}\right\} S + 3Aq. = \left.\begin{matrix} M^5 \\ f^5 \end{matrix}\right\} S^4 + 3Aq.$

Er hat es Hydrophit genannt (von Ophit, dem Namen des Serpentins und ὕδωρ, Wasser).

Pikrophyll.

Adolf Svanberg*) hat ein bei Sala selten vorkommendes, serpentinartiges Mineral, welches er *Pikrophyll* nennt, beschrieben und analysirt. Es ist derb, von blättriger Textur, und sieht in Stufen krystallisirt aus. Aber diese Krystallflächen sind nichts anders als Durchgangsflächen nach der Blättrigkeit. Es ist dunkelgraugrün. Härte zwischen Kalkspath und Glimmer. Specif. Gewicht = 2,73. Giebt vor dem Löthrohr Wasser, ohne zu schmelzen. Besteht aus: 49,80 Kieselsäure, 30,10 Talkerde, 6,86 Eisenoxydul, 0,78 Kalkerde, 1,11 Thonerde, 9,83 Wasser, Spuren von Mangan = $3 \left.\begin{matrix}M\\f\end{matrix}\right\} S^2 + 2\,Aq$.

Haydenit und Beaumontit.

Levy**) hat zwei neue, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung noch ganz unbekannte Mineralien aus Nordamerika beschrieben. *Haydenit*, entdeckt von Hayden und nach diesem benannt von Cleaveland; der Fundort in der Nähe von Baltimore im Gneis. Bildet kleine geschobene Prismen mit rhombischer Basis; die Winkel der Seitenflächen = 98°22', die der Endflächen gegen die Seitenflächen = 96°5. Farbe gelbbraun oder gelbgrün. Die Krystalle sind oft mit Eisenoxydhydrat bedeckt, was sich abnehmen lässt. Die Durchgänge sind parallel mit den Seitenflächen. Härte fast die des Flussspaths. Schmilzt schwierig zu einem gelben Email. Wird durch Säuren zersetzt mit Beibehaltung seiner Form. Mit diesem Mineral kam auf der von Levy untersuchten Stufe noch

*) K. V. Acad. Handl. 1839. pag. 95.

**) L'institut. 1839. Nr. 313. pag. 455.

montit gegeben hat. Es bildet kleine, perlmutterglänzende Prismen mit quadratischer Basis und stumpfen Pyramiden am Ende. Die Neigungswinkel der Seiten gegen die Endflächen $= 132^{\circ}20'$. Sie haben Durchgänge, die parallel mit den Seitenflächen sind. Sie sind weissgelb, durchscheinend, ritzen den Haydenit und haben fast die Härte des Apatits.

Bekannt gewesene Mineralien. *Nichtoxydirte.* Magnetkies.

Plattner *) hat den Magnetkies von Conghonas do Campo in Brasilien und von Fahlun analysirt. Beide wurden nach der Formel für dieses *Mineral* $= \overset{\prime}{\mathrm{F}}\mathrm{e}^{6}\,\overset{\prime\prime}{\mathrm{F}}\mathrm{e}$, oder vielleicht richtiger $\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{\bar{F}}}\mathrm{e} + 5\,\overset{\prime}{\mathrm{F}}\mathrm{e}$ zusammengesetzt gefunden. Beim Erhitzen in einem Strom von Wasserstoffgas, wodurch die Hälfte des Schwefels im $\overset{\prime\prime}{\mathrm{F}}\mathrm{e}$ weggehen muss, wurde von beiden genau dasselbe Resultat erhalten.

Buntkupfererz.

Er hat ferner das Buntkupfererz von verschiedenen Fundorten untersucht. Die Analyse geschah theils nach der gewöhnlichen Methode, durch Oxydirung des Minerals mit Königswasser, theils durch Glühen im Wasserstoffgas. Da von den darin enthaltenen Schwefelmetallen sich keins durch Wasserstoffgas zu Metall reduciren lässt, sondern zu $\overset{\prime}{\mathrm{F}}\mathrm{e}$ und $\overset{\prime}{\mathrm{\bar{C}}}\mathrm{u}$, und da sich bei diesen Versuchen hier und da Punkte von metallischem Kupfer zeigten und Feuchtigkeit aus dem Wasserstoffgase abgesetzt wurde, so wurde auf diese Weise die Entdeckung gemacht, dass das Mineral kleine Mengen Kupferoxyd eingemischt enthält, die wahrscheinlich seiner Zusammensetzung nicht angehören.

---

*) Poggendorff's Annal. XLVII. pag. 370.

1. Von Condorra Mine, bei Camborne in Cornwall. Kleine Krystalle auf Kupferkies. Gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Schwefel . .	26,238	6	28,3
Kupfer . . .	56,763	6	55,8
Eisen	13,843	2	15,9

$= \acute{Cu}^3 \overset{'''}{Fe}$. Es unterscheidet sich also von dem gelben Kupferkies, $\acute{Cu} \overset{'''}{Fe}$, in der Zusammensetzung dadurch, dass es 2 Atome $\acute{Cu}$ mehr enthält.

(Varrentrapp*) hat ebenfalls ein krystallinisches Buntkupfererz von unbekanntem Fundorte analysirt. Dasselbe gab: 26,981 Schwefel, 58,199 Kupfer und 14,849 Eisen. Dies giebt dieselbe Formel, setzt aber einen geringen Überschuss von $\acute{Cu}$ als mechanische Einmengung voraus).

2. Aus der Grube Woitskiska, am weissen Meer. Derb; gab 25,058 Schwefel, 63,029 Kupfer und 11,565 Eisen, was der Formel $\acute{Cu}^5 \overset{'''}{Fe}$ nahe kommt.

3. Von Mårtanberg in Dalarne. Derb, in Chloritschiefer eingewachsen. Gab 25,804 Schwefel, 56,101 Kupfer und 17,362 Eisen. Nähert sich der Formel $\dot{Cu}^7 + (Fe^5 \overset{'''}{Fe})$ oder $\acute{Cu}^4 \overset{'''}{Fe} + 3 \acute{Cu} \overset{'''}{F}$, enthält aber Kupferoxyd eingemischt.

4. Von Eisleben. Ist das hauptsächliche Kupfererz für die Mansfelder Kupferhütten. Gab 22,648 Schwefel, 69,726 Kupfer und 7,539 Eisen, entspricht $\acute{Cu}^4 \acute{Fe}$.

5. Von Sangershausen. Derb. Kommt in bituminösem Mergelschiefer vor. Gab 22,584 Schwefel, 71,002 Kupfer, und 6,406 Eisen $= \acute{Cu}^5 \acute{Fe} + \acute{Cu}^6 \acute{Fe}$.

---

*) Poggendorff's Annal. XLVII. pag. 372.

Diese Analysen zeigen, dass das Buntkupfererz auf mehrfache Weise zusammengesetzt sein kann, dass es in krystallisirter Form wahrscheinlich stets die Verbindung $\overset{\prime}{Cu}^5 \overset{\prime\prime\prime}{Fe}$ ist, dass aber $\overset{\prime}{Cu}$ sich nicht nur mit $\overset{\prime\prime\prime}{Fe}$ sondern auch mit $\overset{\prime}{Fe}$ in mehreren Verhältnissen verbinden kann.

Hausmann *) hat einen Boulangerit von Nertschinsk aus der Starosserentnischen Grube beschrieben, der sowohl von Bromeis als von Brüel **) analysirt wurde. Er hatte die gewöhnliche Formel $\overset{\prime}{Pb}^5 \overset{\prime\prime\prime}{Sb}$. Rammelsberg hat dasselbe Mineral bei Ober-Lahr in Sayn-Altenkirchen gefunden. Mit dem von L. Svanberg untersuchten Mineral von Sala haben wir also nun nicht weniger als 6 verschiedene Verbindungsstufen zwischen unterantimonigem Sulfid und Schwefelblei, nämlich:

$\overset{\prime}{Pb}\overset{\prime\prime\prime}{Sb}$	Zinkenit.
$3\,\overset{\prime}{Pb}\overset{\prime\prime\prime}{Sb} + \overset{\prime}{Pb}$	Plagionit.
$2\,\overset{\prime}{Pb}\overset{\prime\prime\prime}{Sb} + \overset{\prime}{Pb}$	Jamesonit.
$Pb\overset{\prime\prime\prime}{Sb} + \overset{\prime}{Pb}$	Federerz.
$\overset{\prime}{Pb}\overset{\prime\prime\prime}{Sb} + 2\overset{\prime}{Pb}$	Boulangerit.
$\overset{\prime}{Pb}\overset{\prime\prime\prime}{Sb} + 4\overset{\prime}{Pb}$	Geokronit.

Selenhaltiges Schwefelantimonblei.

Heller ***) hat angegeben, dass ein den obigen Verbindungen angehörendes Mineral bei Przibram in Böhmen gefunden worden sei, welches nach seiner Untersuchung, ausser Schwefel, Selen enthalte. Eine besondere Beschreibung des Mi-

---

*) Poggendorff's Annal. XLVI. pag. 281.

**) Daselbst. XLVIII. pag. 550.

***) Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie. 1839. II. pag. 188.

nerals, welches in Krystallen angeschossen sein soll, die dem regulären System angehören, so wie eine genauere Angabe der relativen Quantitäten der Bestandtheile ist nicht mitgetheilt worden.

Schilfglaserz.

Das seltene Silbererz, welches den Namen Schilfglaserz erhalten hat, ist von Hausmann*) genauer mineralogisch beschrieben und von Wöhler analysirt worden. Es krystallisirt in sechsseitigen Prismen, an den Enden zuweilen quer abgestumpft und meist zweiflächig zugespitzt, deren Winkelverhältnisse von Hausmann gemessen worden sind. Eigentlich bildet es ein geschobenes vierseitiges Prisma mit Seitenwinkeln von 91° und 89°, auf welchem zwei entgegengesetzte Kanten durch Flächen ersetzt sind, gegen welche die Endflächen mit 146° geneigt sind. Farbe zwischen stahlgrau und dunkel bleigrau, undurchsichtig, metallisch glänzend. Hat keinen deutlichen Durchgang und einen theils muscheligen, theils unebenen Bruch. Specif. Gewicht = 6,194. Härte 2 bis 2,5 nach Mohs's Skala. Ist wenig spröde. Giebt vor dem Löthrohr Reactionen auf Schwefel, Antimon, Blei und Silber.

Wöhler fand bei der Analyse, dass gewisse Hyposulfantimonite von Metallen durch Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas, besonders wenn sie dabei flüssig bleiben, ihren Schwefel ganz verlieren in Folge der Verwandtschaft des Antimons zu den Metallen, indem der Schwefel in Verbindung mit Wasserstoff weggeht. Dasselbe findet bei Sulfarseniten statt, wenigstens bei denen, die geringere Verwandtschaftsgrade ha-

*) Poggendorff's Annal. XLVI. pag. 146.

weggeführt worden ist, hat man die Metalle auf dem gewöhnlichen Wege zu oxydiren und zu scheiden. Das Mineral wurde nach der Formel $(2\acute{P}b^3 \overset{'''}{S}b + \acute{A}g^3 \overset{'''}{S}b) + (\acute{A}g^2 \overset{'''}{S}b + \acute{P}b \overset{'''}{S}b)$ zusammengesetzt gefunden. Die Analyse gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Silber . . .	22,93	5	23,05
Blei	30,27	7	30,91
Antimon .	27,38	5	27,50
Schwefel .	18,74	27	18,52.

Es enthielt ausserdem Spuren von Eisen und Kupfer. Der wahrscheinlichste Ausdruck für die Zusammensetzung dieses Minerals möchte wohl der sein, dass es aus folgenden drei chemischen Verbindungen besteht:

$$\acute{P}b \overset{'''}{S}b + \acute{P}b.$$
$$2\,\acute{P}b \overset{'''}{S}b + 3\acute{P}b.$$
$$2\,\acute{A}g \overset{'''}{S}b + 3\acute{A}g.$$

Selenquecksilber.

H. Rose*) hat seine Analyse des im vorigen Jahresberichte S. 299 erwähnten Selenquecksilbers aus Mexico beschrieben. Es wurde durch Chlor analysirt, wodurch Quecksilberchlorid, Selensäure und Schwefelsäure entstanden. Die beiden Säuren wurden mit Chlorbarium gefällt, der Niederschlag in Wasserstoffgas geglüht, in welchem sich die selensaure Baryterde zu Selenbarium reducirte, das mit Säuren zersetzt und von der schwefelsauren Baryterde geschieden werden konnte. Das Mineral enthielt 81,33 Quecksilber, 10,30 Schwefel und 6,49 Selen $= HgSe + 4HgS$, oder in

*) Poggendorff's Annal. XLVI. pag. 315.

funden Zahlen nach Procenten: 24 Selenquecksilber und 76 Schwefelquecksilber.

Selenkupferblei.

Kersten*) hat einige selenhaltige Mineralien von Tannenglasbach bei Hildburghausen, die mit dem vorhin erwähnten selenigsauren Bleioxyd vorkommen, untersucht.

Eins von diesen hatte die Zusammensetzung $= PbSe + CuSe$ und $= 6{,}96$ bis $7{,}04$ specif. Gewicht. Das andere hatte eine mehr röthlich graue Farbe und enthielt die doppelte Quantität Selenblei $= 4PbSe + CuSe$. Wir kennen also nun 3 Verbindungen zwischen diesen Selenmetallen, nämlich $CuSe + PbSe$ von Tilkerode am Harz, $CuSe + 2PbSe$ von demselben Fundorte und von Tannenglasbach, und $CuSe + 4PbSe$ von Tannenglasbach.

Arsenik-Kobalt.

Varrentrapp**) hat ein derbes Kobalterz von Tunaberg untersucht. Es war kein Glanzkobalt, wie der krystallisirte, sondern ein Speiskobalt $= CoAs$, welcher 69,459 Arsenik, 23,44 Kobalt, 4,925 Eisen und 0,900 Schwefel enthielt.

Oxydirte Mineralien. Kalksilicat von Edelforss.

W. af Hisinger***) hat das amorphe Kalksilicat analysirt, welches in einem eignen Lager auf Edelforss Goldgrube in Småland vorkommt. Es ist weiss oder weissgrau, undurchsichtig, von schimmerndem Bruch hier und da mit eingestreuten Strahlen. Giebt am Stahl kein Feuer. Specif. Gewicht $= 2{,}584$. Enthält kein Wasser, schmilzt vor dem Löthrohre zu einem klaren, farb-

---

*) Poggendorff's Annal. XLVI. pag. 265.

**) Daselbst. XLVIII. pag. 505.

***) K. V. Acad. Handl. 1838. pag. 191.

skelett und mit Soda ein trübes Glas.

Er fand darin 57,75 Kieselerde, 30,16 Kalkerde, 4,75 Talkerde, 3,75 Thonerde, 1,00 Eisenoxyd und 0,65 Manganoxyd. Es ist CS^3, vermischt mit einem Silicat von $\left.\begin{matrix}M\\F\end{matrix}\right\} S + AS$, als fremden Bestandtheil.

Meerschaum.

Eisenach*) hat unter Döbereiners Leitung den orientalischen Meerschaum analysirt und zusammengesetzt gefunden aus $MS^3 + 2Aq$. Dies ist 1 Atom Wasser mehr als Lychnell (Jahresb. 1828 S. 193) angegeben hat. Döbereiner hat den Meerschaum künstlich nachgemacht, indem er eine Lösung von $\dot{K}\ddot{S}i$ in Wasser mit schwefelsaurer Talkerde fällte; man erhält dabei ein gelatinöses Magma, welches nach dem Waschen zu einer Masse eintrocknet, die ungefähr denselben Zusammenhang hat, wie der natürliche Meerschaum, und sich wie dieser soll verarbeiten lassen. Döbereiner empfiehlt, den künstlichen und noch feuchten Meerschaum mit Platinsalmiak zu mischen, aus dem Gemisch Kugeln zu formen und diese nach dem Trocknen genau so stark zu erhitzen, als zur Reduction des Platins und zur Austreibung des Salmiaks erforderlich ist. Diese Kugeln sollen sich besser, als die gebräuchlichen von Thon gemachten, zur Condensirung von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas eignen, weil sie kräftiger wirken und nicht zünden.

Miloschin.

Das im vorigen Jahresbericht S. 292 unter dem Namen Miloschin oder Serbian erwähnte Mineral

*) Journ. für prakt. Chemie XVII. pag. 157.

ist von Kersten*) analysirt worden. Es ist eine seladongrüne Thonart von 2,131 specif. Gewicht. Zerfällt in Wasser ganz wie Thon und besteht aus 27,5 Kieselerde, 45,01 Thonerde, 3,61 Chromoxyd, 0,30 Kalkerde, 0,20 Talkerde, 23,30 Wasser, Spuren von Eisenoxyd und Kalkerde = $\left.\begin{matrix} \dot{A}^3 \\ \dot{Cr}^3 \end{matrix}\right\} S^2 + 3\,Aq.$

Derselbe**) hat auch den Wolchonskoit (Jahresb. 1835 S. 196) analysirt und zusammengesetzt gefunden aus 37,01 Kieselerde, 17,93 Chromoxyd, 10,43 Eisenoxyd, 6,47 Thonerde, 1,91 Talkerde, 1,66 Manganoxyd, 1,07 Bleioxyd, 21,4 Wasser und Spuren von Kali. Er berechnet danach die Formel $\left.\begin{matrix} Cr^2 \\ A^2 \\ F^2 \end{matrix}\right\} S^3 + 2\,Aq.$

Porcellanthon.

Steinberg***) hat Porcellanthone von Halle analysirt. Sie sind ein Silicat von Thonerde mit Wasser, aber das relative Verhältniss der Bestandtheile ist variirend, z. B. 27 Thonerde und 60 Kieselerde, bis 35 von der ersteren und 52 von der letzteren. Sie scheinen Gemenge von wasserhaltigem A^2S^3 ($=\ddot{A}l\dddot{S}i^3+\ddot{A}l$) mit AS^3 ($=\ddot{A}l\dddot{S}i^3$) zu sein. Der Wassergehalt fällt zwischen 10 u. 11 Procent.

Pfeifenthon.

Jackson****) hat unter dem Namen Catlinit (nach Hrn. Catlin) einen Pfeifenthon von Coteau du prairie in Nordamerika analysirt. Derselbe besteht aus 48,2 Kieselerde, 28,2 Thonerde, 6,0 Talkerde, 5,0 Eisenoxyd, 0,6 Manganoxyd, 2,6 kohlensaurer Kalkerde.

*) Poggendorff's Annal. XLVII. pag. 485.

**) Daselbst. pag. 489.

***) Journ. für pract. Chemie. XVI. pag. 51.

****) Sillman's American. Journ. XXXV. pag. 388.

Kuboit ist Analcim.

G. Rose*) hat gezeigt, dass das Mineral vom Magnetberge bei Blagodat im Ural, welches Menge für Sodalith hielt und Breithaupt unter dem Namen Kuboit als neu bezeichnete, Analcim ist, womit auch die unter H. Rose's Leitung von Henry angestellte Analyse vollkommen übereinstimmt.

Comptonit ist Thomsonit.

Rammelsberg**) hat den Comptonit analysirt und dargelegt, dass er mit Thomsonit identisch ist.

Zeolithartiges Mineral von Stolpen.

Rammelsberg***) hat ferner ein zeolithartiges, derbes, blass rosenrothes Mineral analysirt, welches die Zwischenräume der Basaltsäulen bei Stolpen ausfüllt. Es besteht aus 45,922 Kieselerde, 22,145 Thonerde, 3,902 Kalkerde, 25,86 Wasser, Spuren von Eisenoxyd und Talkerde. Dies stimmt sehr nahe, aber nicht ganz befriedigend mit $CS^6 + 9\,AS^2 + 24\,Aq$ überein. Die blass rosenrothe Farbe scheint einen kleinen übersehenen Gehalt von Manganoxyd, als Substitut für Thonerde, auszuweisen. Vermuthlich ist das Mineral ein Gemenge von wasserhaltigem Thonerdesilicat mit einem Kalkzeolith.

Danburit.

Shepard****) hat ein Mineral aus der Gegend von Danbury in Connecticut in Nordamerika beschrieben. Es kommt in Höhlungen der Gebirgsart vor, ist honiggelb, glasglänzend und in geschobenen rhombischen Prismen krystallisirt, die leicht verwittern. Specif. Gewicht = 2,83. Er

---

*) Poggendorff's Annal. XLVI. pag. 264.

**) Daselbst, pag. 287.

***) Daselbst, XLVII, pag. 180.

****) Sillman's Amer. Journ. of Science. XLVI. p. 137.

fand darin 56,00 Kieselerde, 28,33 Kalkerde, 1,70 Thonerde, 5,12 Kali, vielleicht natronhaltig, und 8,00 Wasser. Die Hauptsache davon ist gewiss $CS^3 + Aq$; welchen Antheil aber das Alkali an der Zusammensetzung des Minerals hat, lässt sich nicht bestimmen. Es ist *Danburit* genannt worden.

Mesol.

W. af Hisinger *) hat den Zeolith analysirt, welcher die Blasenräume in dem Basalt von Annaklef in Schonen füllt. Er bestand aus 41,517 Kieselerde, 26,804 Thonerde, 8,071 Kalkerde, 10,806 Natron und 11,792 Wasser $= (NS^2 + 3AS) + (CS^2 + 3AS) + 4Aq$. Hisinger vergleicht ihn mit dem *Mesol*, dessen Formel $= (NS^2 + 3AS) + 2(CS^2 + 3AS) + 8Aq$ ist.

Valencianit und Mikroklin.

Zwei von Breithaupt's neuen Mineralspecies haben das Schicksal gehabt, was wohl noch manche derselben zu erwarten haben. Unter Rose's Leitung ist der Valencianit von Plattner **) und der Mikroklin von Ewreinoff ***) analysirt, und beide als Feldspath erkannt worden.

Avanturin-Feldspath.

Die Lagerstätte des Avanturin-Feldspaths in Sibirien ist von Fiedler ****) aufgefunden worden. Er findet sich in Gängen in einem basaltischen Gebirge am Solengaflusse, nahe am Wege zwischen Werchne-Udinsk und Irkutsk. Früher hatte man ihn nur als Gerölle an den Ufern dieses Flusses gefunden.

Eläolith.

Scherer †) hat den Eläolith von Brevig,

*) K. Vet. Acad. Handl. 1838. pag. 189.

**) Poggendorff's Annal. XLVI. pag. 299.

***) Daselbst. XLVII. pag. 196.

****) Daselbst. XLVI. pag. 189.

†) Daselbst. pag. 291.

und Bromeis*) dasselbe Mineral vom Ilmengebirge analysirt. Ihre Analysen geben:

	Scherer.	Bromeis.
Kieselerde . . .	44,45	42,42
Thonerde . . .	31,92	34,06
Natron	15,71	15,13
Kali	5,17	6,43
Kalkerde . . .	0,28	0,33
Talkerde . . .	—	0,61
Eisenoxyd . . .	1,00	—
Wasser	2,07	0,92
	100,70	99,90

Der Eläolith vom Ilmengebirge enthielt Spuren von Eisenoxyd und auch von Chlor. Scherer zog aus seiner Analyse den Schluss, dass die richtige Formel $= \left.\begin{matrix}N\\K\end{matrix}\right\} S^{1\frac{1}{2}} + 2AS$ wäre. Bromeis hat gezeigt, dass die gefundene Zusammensetzung des Minerals nicht damit übereinstimmt, dass der Alkaligehalt dafür zu gering ist und dass die früher angenommene Formel $\left.\begin{matrix}N\\K\end{matrix}\right\} S + 3AS$ mit der Analyse übereinstimmt.

Andalusit und Chiastolith.

Bunsen**) hat den Andalusit und Chiastolit analysirt. Der erstere war von Lisens. Es wurden die reinsten Krystalle ausgewählt. Der Andalusit war in kleinen, rhombischen Prismen mit Seitenwinkeln von 88°40′ und 91°20′ krystallisirt, hatte Durchgänge nach diesen Seiten, war splittrig im Bruch, die Bruchfläche glänzend, die Durchgangsflächen diamantglänzend. Die Farbe pfirsichblüthroth, an dünnen Kanten durchscheinend.

*) Poggendorff's Annal. XLVIII. pag. 577.

**) Daselbst. XLVII. pag. 186.

vollkommen unschmelzbar. Specif. Gewicht = 3,1458. Härte = 7,5.

Der Chiastolith war von Lancaster. Er bildete Prismen mit Seitenwinkeln von 89°35′ und 90°20′. Im Übrigen unterscheidet er sich von dem Andalusit nur durch das schwarze Kreuz im Mittelpunkte. Zur Analyse wurden nur solche Theile genommen, in welchen diese von Thonschiefer herrührende Einmengung nicht enthalten war. Die Analyse zeigte, dass das Mineral kein Alkali enthält und dass beide eine und dieselbe chemische Verbindung sind:

	Andalusit.	Chiastolith.
Kieselerde . . .	40,17	39,09
Thonerde . . .	58,62	58,56
Manganoxyd . .	0,51	0,53
Kalkerde . . .	0,28	0,21
Flüchtiger Stoff	—	0,99
	99,58.	99,38.

$= \ddot{A}l\,Si^5 + 3\,\ddot{A}l = A^4S^3$.

Petalit und Spodumen.

Hagen*) hat den Petalit und Spodumen von Utö analysirt und darin einen wesentlichen Natrongehalt gefunden:

	Petalit.	Spodumen.
Kieselerde . . .	77,812	66,136
Thonerde . . .	17,194	27,024
Lithion	2,692	3,836
Natron	2,302	2,683
Eisenoxyd . . .	—	0,321.
	100,000	100,000.

*) Poggendorff's Annal. XLVIII. pag. 361.

$= \left.\begin{matrix}C\\f\\mn\end{matrix}\right\} S + 2 \left.\begin{matrix}A\\Mn\end{matrix}\right\} S$. Es verdient bemerkt zu werden, dass der Kalk sich zu der Thonerde wie im gewöhnlichen Epidot verhält und dass dieser *also* vermischt ist mit einem anderen aus $\left.\begin{matrix}f\\mn\end{matrix}\right\} S + 2 Mn S$.

Colophonit. Richardson *) hat den Colophonit von Norwegen analysirt und ihn zusammengesetzt gefunden aus 37,6 Kieselerde, 14,4 Thonerde, 13,35 Eisenoxyd und Manganoxyd, 6,55 Talkerde, 27,8 Kalkerde, 1,0 Glühverlust, was vollkommen mit der Granat-Formel übereinstimmt, $\left.\begin{matrix}C\\M\end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix}A\\F\\M\end{matrix}\right\} S$.

Ägirin. Vor mehreren Jahren wurde von dem Prediger Esmark in den Syenitfelsen bei Brevig *ein Mineral* entdeckt, welches er Ägirin nannte, nach dem Meeresgotte Ägir, weil es zuerst dicht am Ufer des Meeres vorkam. Es hat ganz das Ansehen einer Hornblende. Tamnau **) hat gezeigt, dass man darin vermittelst des Mikroskops schwarze Punkte von einem metallischen Mineral entdeckt, von denen er vermuthet, dass sie Magneteisen oder auch Thorit seien. Bei einer von Plantamour mit diesem Mineral angestellten Untersuchung hat es sich gezeigt, dass diese metallischen Punkte Titaneisen sind, dass das Mineral *Kali* und Natron enthält und dass es zu v. Kobell's *Arfvedsonit* gehört, einer Varietät der Hornblende, worin die Kalkerde und Talkerde grösstentheils durch Alkali ersetzt werden (Jahresb. 1840 S. 306).

*) Journ. für pract. Chemie. XVIII. pag. 187.

**) Poggendorff's Annal. XLVII. pag. 500.

Bestandtheile.	Pargas in Finland.	Broddbo bei Fahlun.	Taberg in Wermland.	Sala; sogenannter grobblättriger Chlorit.	Rosendal bei Stockholm.	Abborfors in Finland.	Jviken in Dalarna.	Brattstad bei Sala. Sogen. Pihlit.
Kieselerde . .	42,585	47,973	33,759	42,464	44,407	39,446	71,167	63,684
Thonerde . .	21,677	31,690	13,034	12,862	16,856	9,270	13,305	25,116
Eisenoxyd . .	10,394	5,367	—	—	—	35,781	4,977	3,012
Eisenoxydul .	—	—	6,342	7,105	20,710	1,449	—	—
Talkerde . . .	10,268	—	29,272	25,388	11,259	3,288	4,661	1,523
Manganoxyd . .	—	1,674	—	—	—	—	—	—
Manganoxydul	0,752	—	1,643	1,063	0,457	2,573	—	—
Kalkerde . . .	0,257	—	—	—	0,901	0,310	—	—
Kali	8,452	8,312	2,068	6,031	4,050	5,063	3,528	3,763
Wasser . . .	3,350	3,316	11,764	3,170	1,131	1,831	1,292	2,388
Fluor	0,509	0,719	0,643	0,619	0,411	0,292	0,571	0,840
Calcium . . .	0,557	Al 0,351	—	0,102	0,431	0,320	0,626	—
Magnesium . .	—	—	0,458	0,356	—	—	—	Mn. 1,245
	98,801	99,402	100,665	99,160	101,603	99,587	100,127	100,957

Zusammensetzung zu Etwas zu gelangen, was es rechtfertigen könnte, den Glimmer als eine einzige Mineralspecies zu betrachten, ist ganz unthunlich, und offenbar ist eine solche Idee unrichtig. Aber diese auf gleiche Weise krystallisirten Körper, deren blättrige Textur jedoch keineswegs als ein gültiger Grund für ihre Zusammenführung zu einer einzigen Mineralspecies betrachtet werden kann, müssen doch aus binären Oxydverbindungen zusammengesetzt sein, in welchen die chemischen Proportionen befolgt sind. Es ist also keine allgemeine Formel, die aufgesucht werden muss, sondern es müssen die *binären* Oxydverbindungen und die Fluorverbindung gefunden werden, welche darin enthalten *sind*, und nach deren Bestimmung es möglich wird, sie in wahrscheinliche Verhältnisse zusammenzuführen. Dies ist, was Svanberg versucht hat. Um diese Verhältnisse einfach darzustellen, bezeichnet er die Basen, welche aus 1 Atom Radical und 1 Atom Sauerstoff bestehen, mit r, und die, welche aus 2 Atomen Radical und 3 Atomen Sauerstoff bestehen, mit R; In den Fällen, wo nicht mehr als eine Base vorkommt, bezeichnet er diese mit ihren, für sie in mineralogischen Formeln gebräuchlichen Buchstaben.

Es hat sich gezeigt, dass das Verhältniss zwischen Basen und Kieselsäure mit dem Vorhandensein wahrscheinlicher Silicate übereinstimmt.

1. *Der Glimmer von Pargas* giebt $2r^2S^3 + 6RS + 2Aq$. Svanberg stellt es als eine wahrscheinliche Möglichkeit dar, dass diese Silicate hier ungefähr so verbunden seien, wie sich z. B.

die Doppelcyanüre mit einander verbinden, und dass sowohl der Glimmer, als auch mehrere andere in Betreff der Zusammensetzung variirende Mineralspecies, wie z. B. die Augite und Hornblenden, aus zwei Verbindungen zusammengesetzt seien, die für sich als eine Mineralspecies vorkommen können. Versucht man auf diese Weise die gefundenen Silicate in solchen Verhältnissen zu paaren, so zeigen sich gewöhnlich eine Menge, zwischen welchen es nicht möglich ist zu entscheiden, dass das eine Vorzüge vor dem anderen habe. Svanberg stellt zwei Alternativen auf, entweder $= 2\ (r^2 S^3 + 4\,RS + Aq.) + RS$ (Sättigungsgrade des Prehnits und Sillimanits), oder $= (r\,S^3 + 3\,RS + 2\,Aq) + 3\ (r\,S + 2\,RS)$ — (1 Atom Mesotyp und 3 Atome Epidot). Mehrere andere noch sind möglich. Die Einverleibung der Fluorverbindungen in die Formeln wagte Svanberg nicht zu versuchen.

2. *Glimmer von Broddbo.* $KS^3 + 3RS^2 + 9AS + 2Aq.$ glaubt er am wahrscheinlichsten zusammenzupaaren zu $(KS^3 + 3RS^2 + 2Aq.) + 9AS$. (1 Atom wasserhaltiger Oligoklas oder Natronspodumen mit 9 Atomen Sillimanit).

3. *Glimmer vom Taberg.* Dieses, wegen seiner Breitblättrigkeit und seiner schönen grünen Farbe bekannte Mineral ist im Allgemeinen für Chlorit gehalten worden. Sind aber die oben angeführten Chloritformeln richtig, so ist er keine Chloritart, denn dazu enthält er zu viel Kieselerde, wiewohl weniger als die Glimmerarten, auch enthält er Kali und Fluorüre, die diesen angehören, den Chloriten aber fehlen. Mit Abziehung der Fluorverbindungen enthält er $6\,r\,S$

$+ 3AS + 5Aq.$, was er betrachtet als $= (rS + 3AS) + 5(rS + Aq)$, welchen beiden die Silicate mehrerer Basen entsprechen.

4. *Grobblättriger sogenannter Chlorit von Sala* giebt $(rS^2 + 2AS + Aq.) + 3rS$. (Wasserhaltiger Skapolith mit 3 Atomen Olivin).

5. *Glimmer von Rosendal* giebt $(2rS^2 + AS) + 2(rS + AS)$.

6. *Glimmer von Abborfors* giebt $2rS^2 + 10RS + Aq$.

7. *Glimmer von Iviken* giebt $2(rS^6 + 3RS^3) + Aq$.

8. *Sogenannter Pihlit von Bråttstad* giebt $rS^6 + 10AS^2 + 2Aq$, vielleicht $(rS^3 + 6AS^2 + 2Aq.) + 4AS^3$.

Svanberg hat auch versucht, die Zusammensetzung einiger Augite und Hornblendearten von einem solchen Gesichtspunkte aus darzustellen, was ich aber hier, als noch gänzlich im Gebiet der Hypothesen liegend, übergehe.

Amphodelith.

Svanberg hat in derselben Abhandlung eine Analyse des Amphodeliths von Tunaberg mitgetheilt, der daselbst in grossen und wohl ausgebildeten Krystallen vorkommt. Sie gab 44,553 Kieselerde, 35,912 Thonerde, 0,071 Eisenoxyd, 15,019 Kalkerde, 4,077 Talkerde, 0,595 Glühverlust, Spuren von Mangan $= \left.\begin{matrix} C \\ M \end{matrix}\right\} S + 3AS$, welche die von Nordenskiöld angegebene Formel ist.

Brauner Chlorit von Sala.

In derselben Abhandlung hat Svanberg die Analyse eines Minerals von Sala mitgetheilt, welches daselbst brauner Chlorit genannt wird, aber kein Chlorit ist. Es ist derb, theils braun, theils

berggrün, fettig anzufühlen, und weich wie Gyps. Specif. Gewicht $=2,87$. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus 40,617 Kieselerde, 19,839 Thonerde, 5,487 Eisenoxydul, 0,552 Manganoxydul, 0,573 Kalkerde, 25,941 Talkerde, 6,201 Kali, 0,795 Glühverlust. Giebt nach der angenommenen Berechnung $4rS+3AS$. Svanberg betrachtet es als einen Talkgranat von $(rS+3AS)+rS$. Aber gegen die granatartige Zusammensetzung streitet sowohl die geringe Härte als auch der Kaligehalt des Minerals. Es ist wahrscheinlich ein Gemenge von mehreren.

Gismondin.

v. Kobell*) hat den Gismondin vom Vesuv analysirt. Er fand ihn zusammengesetzt aus 42,72 Kieselerde, 25,77 Thonerde, 7,60 Kalkerde, 6,28 Kali und 17,66 Wasser $=(KS^4+4AS+5Aq)+2(CS^3+4AS+5Aq)$ oder $\left.\begin{matrix}C\\K\end{matrix}\right\}S^3+4AS+5Aq.$, wenn 1 Atom S vernachlässigt wird.

Cymophan.

G. Rose**) hat die secundären Formen, worin der mit Phenakit und Smaragd am Ural vorkommende Cymophan oder Chrysoberyll krystallisirt gefunden wird, beschrieben und abgebildet, und hat gezeigt, dass er, gleichwie der Smaragd, chromoxydhaltig ist, worauf sich auch die Eigenthümlichkeit gründet, dass er, ungeachtet er im Allgemeinen eine grüne Farbe hat, in einer gewissen Richtung im Durchsehen hyacinthroth ist, wenn man ihn gegen starkes Licht hält.

Bleihaltiger Arragonit.

Böttger***) und Kersten****) haben den

---

*) Journ. für pract. Chemie. XVIII. pag. 103.

**) Poggendorff's Annal. XLVIII. pag. 570.

***) Daselbst. XLVII. pag. 497.

****) Daselbst. XLVIII. pag. 352.

Arragonit von Tarnowitz in Ober-Schlesien analysirt und gefunden, dass er, anstatt kohlensaurer Strontianerde, von der darin keine Spur enthalten sein soll, kohlensaures Bleioxyd enthält. Der erstere fand darin 3,86 und der letztere nur 2,19 Procent Bleioxyd. Er hat ein grössereres specif. Gewicht als der gewöhnliche Arragonit, nämlich 2,99. Der Bleigehalt darin kann leicht vor dem Löthrohr und durch ein alkalisches Sulfhydrat erkannt werden.

Aurichalcit.

Böttger*) hat ein Mineral von Loktewsk im Altai untersucht, welches derb vorkommt, theils in Körnern, theils in stänglichen Massen von grüner Farbe. Es ist durchscheinend und von geringer Härte. Es brennt sich schwarzbraun und giebt vor dem Löthrohr Reaction auf Zink und Kupfer. Er fand darin 28,19 Kupferoxyd, 45,84 Zinkoxyd, 16,06 Kohlensäure und 9,95 Wasser. Das Zinkoxyd entspricht nicht völlig 2 Atomen auf 1 Atom Kupferoxyd, es kommt ihnen aber ziemlich nahe. Im Übrigen stimmt die Zusammensetzung vollkommen mit der Formel $2\dot{R}\ddot{C}+3\dot{R}\dot{H}$ überein. Da das Mineral die Bestandtheile des Messings enthält, so hat er ihm den Namen *Aurichalcit* (von Aurichalcum, Messing) gegeben. Die Verbindung ist nicht neu, sie ist dieselbe wie Patrin's Calamine verte. Patrin fand sie bei Kleopinski, wo sie in Drusenräumen in einem sehr cadmiumhaltigen kohlensauren Zinkoxyd vorkommt. Patrin's Calamine verte ist krystallisirt, liniendicke Krusten bildend, deren Querbruch Perlmutterglanz und eine viel heller grüne Farbe

*) Poggendorff's Annal. XLVIII pag. 495.

hat, als die aus feinen Krystallspitzen bestehende äussere Fläche. Wahrscheinlich enthält der Calamine verte weniger kohlensaures Kupferoxyd, als die hier analysirte Verbindung.

Humboldtit.

Rammelsberg*) hat den Humboldtit von Kolosoruk bei Bilin untersucht; er besteht aus 41,13 Eisenoxydul, 42,40 Oxalsäure und 16,47 Wasser = $\dot{F}e\bar{C} = 1\frac{1}{2}\dot{H}$. Zur Analyse konnten nicht mehr, als kaum 9 Centigrammen verwandt werden, weil dieses Mineral so äusserst selten ist. Der Oxydationsgrad des Eisens konnte also nicht bestimmt werden und der Wassergehalt wurde aus dem Verluste berechnet. Ich muss dabei auf einen Fehler aufmerksam machen, welcher bei der Berechnung begangen worden sein kann. Es ist nicht wahrscheinlich, dass ein Eisenoxydulgehalt, Jahrtausende hindurch mit der Feuchtigkeit der Erdrinde durchtränkt, sich erhalte, ohne dass ein Theil oder alles Eisenoxydul in Oxyd übergegangen sei und eine basische Verbindung gebildet habe; wenn dann in die Formel $\dot{F}e\bar{C} + \dot{H}$ noch $\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff, welches nahe eben so viel wiegt, als $\frac{1}{2}$ Atom Wasser, kommt, so kann man $\ddot{F}e\bar{C}^2 + 2\dot{H}$ haben und, mit der kleinen Abweichung, die das Gewicht von einem einfachen Wasserstoffatom veranlasst, ein mit $2\dot{F}e\bar{C} + 3\dot{H}$ ganz gleiches Resultat bekommen. Man kann also noch nicht überzeugt sein, dass man die Zusammensetzung des Humboldtits richtig kenne, die auch $= \dot{F}e\bar{C} + \ddot{F}e\bar{C}^2 + 3\dot{H}$ sein könnte.

---

*) Poggendorff's Annal. XLVI. pag. 283.

Datholit und Botryolith.

Rammelsberg [1]) hat den Datholit und Botryolith analysirt. Der Wassergehalt wurde durch Glühen bestimmt. Das geglühete Mineral wurde durch Kochen in Salzsäure aufgelöst, wobei es durch die Kieselerde gelatinirte. Ammoniak fällte aus der Lösung Spuren von Thonerde und Eisenoxyd, Oxalsäure die Kalkerde, und nach Verdunstung der filtrirten Lösung und Schmelzung des Rückstandes blieb die Borsäure zurück, bei deren Wiederauflösung in Wasser ein wenig Kieselerde abgeschieden wurde. Die durch Verdunsten der Lösung wiedererhaltene Borsäure wurde mit rauchender Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure behandelt, wobei nach dem Glühen eine geringe Spur von schwefelsaurem Kali und Natron zurückblieben, unbestimmt, ob sie dem Datholit ursprünglich angehört hatten. Die Analyse gab:

	Arendal.	Andreasberg.	Relativer Sauerstoffgehalt.
Kieselsäure	37,520	38,477	4
Borsäure .	21,377	20,315	3
Kalk	35,398	35,640	2
Wasser . .	5,705	5,568	1
	100,000.		

Die mineralogische Formel, in welcher B Borsäure bedeutet, $= CB^3 + CS^4 + Aq$. Die chemische Formel $= 3\dot{C}a\ddot{B}o + \dot{C}a^3\dddot{S}i^4 + 3\dot{H}$. Rammelsberg zieht die Formel $2\dot{C}a^3\dddot{S}i + \ddot{B}o^3\dddot{S}i^2 + 3\dot{H}$ vor. Diese Anordnung hat zwei wesentliche Einwürfe gegen sich, nämlich 1) ist es mit gewöhnlichen chemischen Begriffen streitend, dass eine so starke Basis, wie die Kalkerde, sich nicht mit

[1]) Poggendorff's Annal. XLVII. pag. 169.

der stärksten von den Säuren sättigen sollte, und 2) dass bis jetzt noch keine chemische Verbindung der Borsäure mit Kieselsäure dargestellt worden ist, die die Annahme einer solchen in dem Mineral rechtfertigen könnte.

Der Botryolith von Arendal ist gewöhnlich mit kohlensaurem Kalk mechanisch gemengt, dessen Kohlensäuregehalt durch den beim Auflösen in Salzsäure entstehenden Gewichtsverlust nach den gewöhnlichen Regeln bestimmt wurde. Hiernach wurde der Gehalt an kohlensaurer Kalkerde berechnet und abgezogen. Nach dieser Abrechnung wurde er zusammengesetzt gefunden aus: 36,39 Kieselsäure, 18,342 Borsäure, 34,27 Kalkerde, Wasser 10,224, deren relativer Sauerstoffgehalt = 4, 3,2 und 2. Enthält also 1 Atom Wasser mehr als der Datholit, und seine Formel ist $CB^3 + CS^4 + 2Aq$.

Warwickit.

Das im vorigen Jahresberichte S. 294 unter dem Namen Warwickit beschriebene Mineral ist von Shepard*) mit folgendem Resultat analysirt worden: 64,71 Titan, 7,14 Eisen, 6,80 Yttrium, 27,33 Fluor. Beim Glühen verlor dieses Mineral 8 Procent. Dieses wenig wahrscheinliche Resultat ist das Product einer nicht geschickt ausgeführten Analyse. Das Fluor ist aus dem Verlust berechnet, nachdem die Metalle in metallischem Zustande berechnet worden waren. Wollte man eine Vermuthung wagen, was dieses Mineral eigentlich ist, so könnte man denken, dass es Rutil sei, stark verunreinigt mit Titaneisen, welches öfters nicht so unbedeutend Eisenfluorür enthält.

*) Silliman's American. Journ. XXXVI. pag. 85.

Plantamour hat in meinem Laboratorium ein Titaneisen aus der Gegend von Uddewalla analysirt, welches beim Glühen in Wasserstoffgas und Hindurchleiten des Gases durch Wasser gefällte Kieselerde (von dem Apparate) gab, und in dem Wasser ein wenig aufgelöste Kieselfluorwasserstoffsäure. Die in dem Mineral gefundene Yttererde ist offenbar nichts anders als ein *wenig* Titansäure, die mit kohlensaurem Ammoniak ausgezogen worden war, und eben so *gefärbte Niederschläge*, wie diese, gab, wenn sie mit Gerbsäure gefällt wurde; Phosphorsäure *soll das Mineral* nicht enthalten.

Pyrochlor. Wöhler*) hat den Pyrochlor analysirt. *Der* von Miask in Sibirien enthielt 67,376 Tantalsäure, 13,152 Thorerde und Ceroxyd, 10,984 Kalkerde, 0,808 Yttererde, 1,285 Eisenoxydul, 0,146 Manganoxydul, 3,930 Natrium, 3,233 Fluor, 1,116 Wasser, und unbestimmbare Mengen von Titansäure, Zinnoxyd und Talkerde. Die chemische Formel ist

$$= \mathrm{NaF} + \left.\begin{matrix}\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}^2\\ \dot{\mathrm{T}}\mathrm{h}^2\\ \dot{\mathrm{C}}\mathrm{e}^2\end{matrix}\right\} \dddot{\mathrm{T}}\mathrm{a}.$$

Der Pyrochlor von Brevig in Norwegen besteht aus 67,021 Tantalsäure, 5,159 Ceroxyd und Thorerde, 4,681 Uranoxyd, 9,877 Kalkerde, 1,329 Eisenoxydul, 1,688 Manganoxydul, 7,059 Wasser. Titansäure, Zinnoxyd und Talkerde in unbestimmbaren Spuren, ausserdem eine ungewisse Spur von Natron, dagegen Fluor in bedeutender Menge. Er unterscheidet sich von dem vorhergehenden durch einen bedeutend *grösseren*

*) Poggendorff's Annal. XLVIII. pag. 83.

Wassergehalt, durch das Vorhandensein von Uranoxyd und durch die Abwesenheit von Fluornatrium. Eine Zusammensetzungsformel konnte nicht mit Wahrscheinlichkeit berechnet werden.

Monazit.

Kersten*) hat den Monazit von Miask beschrieben und analysirt. Er kommt in kleinen, prismatischen Krystallen von nelkenbrauner Farbe vor, ist spröde, giebt einen röthlich weissen Strich, hat schwachen Glasglanz, die Härte des Apatits und 4,922 bis 5,019 specif. Gewicht. Kommt im Zirkonsyenit vor. Besteht aus 28,5 Phosphorsäure, 1,68 Kalkerde, 17,95 Thorerde, 23,94 Lanthanoxyd, 26,00 Ceroxyd, 1,86 Manganoxydul, 2,10 Zinnoxyd, Spuren von Titansäure und Kali. Werden die Basen, mit der Annahme, dass sie 1 Atom Sauerstoff enthalten, zusammengelegt und mit $\dot{R}$ bezeichnet, so ist die Formel $= \dot{R}^3 \dddot{\ddot{P}}$, d. h. sie sind basische phosphorsaure Salze in ihrem gewöhnlichen ersten Grade $\dot{R}a^2 \dddot{\ddot{P}} + \dot{R}$.

Vanadinhaltiges Mineral.

Das Vanadin ist von Schrötter**) in den Schlacken von des Erzherzogs Johann Eisenwerken zu Vordernberg gefunden worden. Diese Schlacken enthalten 0,37 von 1 Procent Vanadinsäure, die also von einem der Orte, von woher die Gemengtheile der Beschickung genommen werden, herrührt, aber der Fundort, und also auch das eigentliche vanadinhaltige Mineral ist noch unbekannt.

Grün-Bleierz.

G. Rose***) hat gezeigt, dass die grünen Arten von phosphorsaurem Bleioxyd, von denen

---

*) Poggendorff's Annal. XLVII. pag. 385.

**) Daselbst. XLVI. pag. 311.

***) Daselbst. pag. 639.

Johnston, wie namentlich von dem von Retzbanya, zu zeigen suchte, dass sie in den Formen des phosphorsauren Bleioxyds angeschossenes chromsaures Bleioxyd seien, wirklich phosphorsaures Bleioxyd sind, wiewohl sie Chromoxyd als färbende Beimischung, und vielleicht auch ein wenig chromsaures Bleioxyd enthalten.

Phosphorsaures Eisen.

Fuchs*) hat das phosphorsaure *Eisen* von Rabenstein untersucht und gefunden, dass es vorzüglich phosphorsaures Eisenoxyd ist. Der Gehalt an Oxydul beträgt nur $\frac{1}{10}$ von dem des Oxyds, oder auf 100 Theile Mineral 38,9 Eisenoxyd und 3,87 Eisenoxydul. Er schlägt vor, dasselbe nach seiner Farbe *Melanchlor* zu nennen.

Phosphorsaures Eisen-Mangan von Zwisel.

Ferner**) hat derselbe, und zwar vollständiger, ein phosphorsaures Eisen analysirt, welches im Granit bei Zwisel in Baiern vorkommt. Dieses Mineral bildet eine krystallinische Masse mit bedeutenden, aber unvollkommenen Durchgängen. Die Krystallform konnte dadurch nicht sicher bestimmt werden, scheint aber die des Apatits zu sein. Die Farbe ist nelkenbraun, der Glanz fettartig, der Strich grauweiss, der Bruch uneben oder unvollkommen muschelig. Die Härte mit der des Apatits gleich. Specif. Gewicht = 3,97. Vor dem Löthrohr decrepitirt es anfangs und schmilzt darauf unter Kochen zu einem blauschwarzen Glas, welches dem Magnet folgt. Im Übrigen giebt es die gewöhnlichen Reactionen auf Phosphorsäure, Eisen, Mangan und Fluor. Es wurde nach der S. 185 bei dem Titaneisen angeführten

*) Journ. für pract. Chemie. XVII. pag. 171.

**) Daselbst. XVIII. pag. 499.

Methode analysirt und gab, wenn das dabei direct erhaltene Eisenoxyd bestimmt wurde, 4,76 Eisen mehr als was sich aus der Berechnung nach dem aufgelösten Kupfer ergiebt, wodurch die Aufsuchung des Fluors veranlasst wurde. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus 35,60 Phosphorsäure, 35,44 Eisenoxydul, 20,34 Manganoxydul, 3,18 Fluor, 4,76 Eisen und 0,6 Kieselerde. Das Eisenoxydul beträgt nicht völlig, aber nahe, 2 Atome gegen das Manganoxydul, aber wenn $\dot{R}$ in die Formel für das Gemisch von beiden gesetzt wird, so hat man $RF + 3\dot{R}^5\ddot{\overline{P}}$.

Phosphorsaures Eisenoxyd, Delvauxine.

Dumont*) hat ein phosphorsaures Eisenoxyd beschrieben, welches theils auf den Halden einer verlassenen Bleigrube, theils in einem Kalkbruch zu Berneau, nahe bei Visè, in Frankreich vorkommt. Es bildet bröcklige, nierenförmige Massen mit vollkommen muscheligem Bruch, hat eine dunkelbraune oder braungelbe Farbe, Harzglanz. Ist wenig härter als Gyps. Zerfällt in Stücke, wenn man es mit Wasser übergiesst. Specif. Gewicht = 1,85. Es ist von Delvaux analysirt worden, nach dessen wenig anwendbaren Namen es von Dumont benannt worden ist. Enthält 13,6 Phosphorsäure, 29,0 Eisenoxyd, 42,20 Wasser, und als fremde Einmengungen: 11,0 kohlensaurer Kalkerde, und 3,6 Kieselerde. Formel $= \ddot{\overline{F}}e^2\ddot{\overline{P}} + 24\dot{H}$; es ist also dasselbe phosphorsaure Salz, wie das auf Isle de France gefundene, aber es enthält doppelt so viel Wasser, wie dieses.

Knistersalz.

Bekanntlich decrepitirt das Steinsalz nicht beim Erhitzen, ein Umstand, der, wie auch das Vor-

*) L'institut. 1839. Nr. 282, pag. 121.

kommen von wasserfreiem Gyps darin, darauf hinzudeuten scheint, dass es sich nicht aus *einer* Lösung in Wasser abgesetzt habe, weil alles solches Kochsalz decrepitirt. Inzwischen kommt in den Salzgruben bei Wieliczka ein Salz vor, welches decrepitirt; Dumas hat gezeigt, dass dies von der Entwickelung eines darin comprimirten Gases herrührt, weshalb es auch *bei seiner* Lösung in Wasser decrepitirt, indem die Wände der Gasblasen durch die Lösung bis *zu einem* gewissen Grade verdünnt und dann durch das Gas gewaltsam zersprengt werden (Jahresber. 1832. S. 207).

H. Rose*) hat dieses Verhalten untersucht und gefunden, dass die Quantität des Gases in verschiedenen Stufen variirt. Bei drei verschiedenen Versuchen gab dasselbe Volum Salz (*7 Loth*) 7, 13 und 22 Cub. Centimeter Gas. Das Gas wurde durch Verbrennung mit Sauerstoffgas und Bestimmung der Volum-Verminderung und der Quantitäten von Kohlensäuregas und Wasser analysirt. Die wahrscheinlichste Zusammensetzung in 100 Volum-Theilen war: 24 Volumen reines Wasserstoffgas, 17 Vol. Kohlenoxydgas und 59 Vol. Kohlenwasserstoff, CH^4. Man könnte einigen Grund haben zu vermuthen, dass das Gas auch Kohlensäure enthalte, welches dann von dem Wasser absorbirt würde. Ich habe mit besonderer Rücksicht hierauf den Versuch nachgemacht und die klare Lösung mit Barytwasser vermischt. Es entstand dadurch ein nicht unbedeutender Niederschlag, der aber schwefelsaurer Baryt war.

---

*) Poggendorff's Annal. XLVIII. pag. 353.

Rose vermuthet, dass bei noch anderen decrepitirenden Mineralien, wie z. B. dem Bleiglanz, diese Eigenschaft von einem auf gleiche Weise eingeschlossenen Gase herrühren könne.

Basisches Fluorcerium.

Af Hisinger *) hat das basische Fluorcerium von Bastnäs analysirt. Es ist derb, zuweilen mit falschen Krystallflächen, d. h. von Flächen-Eindrücken anderer, damit vorkommender Mineralien. Farbe hell wachsgelb. Zeigt Spuren von Durchgängen, in anderer Richtung ist der Bruch uneben. Hat schwachen Wachsglanz, ritzt Flussspath aber nicht Glas. Kommt auch erdig vor. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus 50,150 Cer- (und Lanthan-) fluorid, 36,430 Cer- (und Lanthan-) oxyd und 13,413 Wasser. Wenn Ce Cer und Lanthan bedeutet, so ist die Formel $\overline{Ce}F^3\ddot{C}e + 4\dot{\overline{H}}$. Es unterscheidet sich von der entsprechenden Verbindung von Finbo bei Fahlun, die $\overline{Ce}F + \ddot{C}e + 2\dot{\overline{H}}$ ist, durch 2 Atome Wasser, die es mehr enthält.

Topas.

Mosander hat die Zusammensetzung des Topases einer neuen Berechnung unterworfen. Die aus meinen Analysen der Topase aus Brasilien, Sachsen und Finbo hergeleitete Formel $A^2Fl + 3AS$ setzt mehr Thonerde in dem Topas voraus, als die Analyse gegeben hat. Zu der Zeit, 1814–1815, wo diese Analysen angestellt wurden, betrachtete man die Flussspathsäure als eine Sauerstoffsäure, wonach bei der Analyse das Resultat berechnet wurde. Als Mosander mit Anwendung des nun genauer bestimmten Atomgewichts des Fluors meine Analysen (Afhandl. i fysik, kemi och mineralogi, IV, 246) umrechnete, ergab sich

*) K. V. Acad. Handl. 1838. pag. 189.

eine etwas veränderte Formel damit übereinstimmend, nämlich $(2\text{AlF}^3 + \ddot{\text{Al}}) + 6\ddot{\text{Al}}\dddot{\text{Si}}$. **Folgende** Übersicht zeigt das umgerechnete **Resultat**:

	Gefunden. Aus Sachsen.	Gefunden. Brasilien.	Gefunden. Finbo.	Neue Formel.	Alte Formel.
Kieselsäure .	34,24	34,01	34,36	34,48	32,40
Thonerde . .	57,45	58,38	57,74	57,73	60,09
Fluor	14,99	15,06	15,02	14,71	13,82.
Überschuss =	6,68	7,45	7,12	6,72	6,31.

Der Überschuss ist der Sauerstoff in dem *Theil* der Thonerde, deren Radical mit Fluor verbunden war. Die Analyse des Pycnits stimmt *dagegen* auf keine Weise mit der Formel des Topases überein, aber auch nicht gut mit der von mir dafür vorgeschlagenen Formel $\text{AlF}^3 + 3\ddot{\text{Al}}\dddot{\text{Si}}$, für die sie ungefähr 1,3 Procent zu viel Fluor, 1,6 Procent zu viel Kieselsäure, und 3,64 Procent zu *wenig* Thonerde gegeben hat, wie dies die folgende Rechnung ergiebt:

	Gefunden	Berechnet
Kieselsäure . . .	38,43	36,829
Thonerde	51,00	54,636
Fluor	16,22	14,915.
Überschuss . . =	5,65	6,380.

Dieses Mineral bedarf daher einer neuen *Analyse*, zumal ich zu der von mir angestellten Analyse wegen Mangels an reinen Stücken des *Minerals* nur eine geringe Menge anwandte und ich die Analyse nicht mit einer neuen Probe *controliren* konnte.

Mineralkörper organischen Ursprungs. Steinkohlen.

Bussy *) hat in den Steinkohlen von Commentry, ausser abgesetztem Schwefel, Salmiak in feinen Partien eingemischt gefunden. Dieser Sal-

*) Journ. de Pharmac.. XXV. pag. 713.

miak enthielt Jodammonium, welches auf die gewöhnliche Weise durch seine Reaction auf Stärke erkannt werden konnte.

Anthracit und Braunkohle.

L. Gmelin *) hat den Anthracit von Offenburg und die Braunkohle von Sipplingen durch Verbrennung mit Kupferoxyd analysirt. Sie enthielten:

	Anthracit.	Braunkohle.
Kohlenstoff	85,96	48,85
Wasserstoff	3,16	2,62
Sauerstoff mit Spuren von Stickstoff	2,22	18,23
Wasser	1,59	24,80
Asche	7,07.	5,50.

Die Asche von beiden bestand aus Kalkerde, Talkerde, Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd, zum Theil mit Kohlensäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure verbunden.

Bitumen.

Ebelmen **) hat auf gleiche Weise verschiedene Arten von Bitumen analysirt. (Siehe die Tabelle S. 252.)

Bergtheer.

Lampadius ***) hat einen Bergtheer aus der Gegend von Verden analysirt. Er bildet einen zähen Syrup von schwarzbrauner Farbe und durchdringendem, zwiebelähnlichen Geruch. Durchscheinend in dünnen Fäden. Specif. Gewicht = 1,15. Dünnflüssig zwischen + 50° und + 60°. Giebt bei der trocknen Destillation in gelinder Hitze im Anfange ungefähr 62 Procent eines flüchtigen Öls, welches ein Educt ist, 25 Procent ge-

---

*) Neues Jahrb. für Mineralogie etc. 1839. V. pag. 527.

**) Annal. des Mines. 1839. III. pag. 523.

***) Journ. für pract. Chemie. XVIII. pag. 315.

Fundort.	Schmelzpunkt.	Specifisches Gewicht.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Rückstand bei der Destillation.	Asche.
Bastennes	weich bei + 18°	1,131	85,74	9,58	1,80	2,88	15,2	8,45
Pont du Chateau . .	unter + 100°	1,068	77,52	9,58	2,37	10,53	6,3	1,80
Gegend von Nedpel .	bei + 130°	1,175	81,83	8,28	1,06	8,83	27,3	5,13
Pontnavey	unschmelzbar	—	67,43	7,22	1,37	23,98	18,0	15,83.

bildeter Brandöle, und hinterlässt 13 Procent eines kohligen porösen Rückstandes, der nach der Verbrennung 3,6 Procent einer rothen Asche liefert. Ist unlöslich in Wasser. Alkohol löst wenig davon auf und wird dadurch gelbbraun. Dagegen löst er sich leicht in Äther, Terpenthinöl, fetten Ölen und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen setzen in der Ruhe eine kleine Menge eines schwarzen Pulvers ab. Verbindet sich mit kaustischem Kali zu einer schwarzbraunen Masse, die sich in kochendem Wasser auflöst. Lampadius empfiehlt ihn zu Bereitung von Gaslicht, zum Anstreichen der Dächer u. s. w.

Erdharze.

Den, im letzten Jahresberichte S. 315-320 angeführten, von Johnston untersuchten fossilen Harzen hat derselbe *) noch drei andere hinzugefügt, nämlich:

1. *Highgate-Harz* oder *fossiler Copal*. Es hat das Ansehen von Harz und findet sich in dem Lager des London-Thons in der Nachbarschaft von Highgate-Hill.

Durch Verbrennung mit Kupferoxyd wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	85,677	40	85,968
Wasserstoff . .	11,476	32	11,228
Sauerstoff . . .	2,847	1	2,804.

2. *Harz von Settling Stones* in Northumberland, kommt in flachen Stücken oder runden Tropfen vor, variirt in der Farbe von blassgelb bis tief roth. Ist schwierig zu einem feinen Pulver zu zerreiben. Schmilzt nicht bei + 200°.

*) L. and E. Phil. Magaz. XIV. pag. 87.

Specif. Gewicht nach dem ungleichen *Gehalt* an eingemischten unorganischen Körpern von 1,16 bis 1,54 variirend. Eine Analyse gab 85,133 Kohlenstoff, 10,853 Wasserstoff und 3,256 Asche; Verlust 0,758. Es scheint also keinen Sauerstoff zu enthalten, wonach berechnet wurde, dass es mit dem Radical des ersteren = $C^{40}H^{32}$ gleiche Zusammensetzung habe.

3. *Berengelit*, ein Erdharz, welches in Südamerika in grossen Massen vorkommen soll *in der* Gegend von S. Juan de Berengela, wo es allgemein zum Anstreichen der Schiffe und *Bote*, *so* wie als Cement für Gebäude gebraucht wird. Es ist hart, spröde, unangenehm riechend, und schwach bitter schmeckend. Wird vom Nagel geritzt, hat harzähnlichen Glanz und Bruch, giebt ein gelbes Pulver, und soll ungefähr auf die Art vorkommen, wie die Erdpechmasse auf Trinidad. Ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Äther, die davon lange zurückgehalten werden. Verbindet sich mit Alkali zu einem Resinat, *das bei* Überschuss von Alkali in der Flüssigkeit unlöslich ist. Die Sättigungscapacität wurde nicht *bestimmt*. Die Analyse gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	72,338	41	72,322
Wasserstoff . .	9,359	32	9,215
Sauerstoff. . .	18,303	8	18,463

Ozokerit. Unter dem Namen Hatchettine hat Chandelon*) einen Ozokerit beschrieben, der in der Provinz Liège bei Baldazlalore vorkommt. Besteht, gleichwie dieser, aus Paraffin und einem flüssi-

*) L'Institut, 1839. Nr. 283. pag. 182.

gen, nicht krystallisirenden Theil, scheint aber das Paraffin in weit grösserer Menge zu enthalten als die bisher untersuchten Arten. Aufgelöst in der 24 fachen Gewichtsmenge kochenden wasserfreien Alkohols, schiesst es während des Erkaltens in Krystallschuppen von Paraffin an, von dem die Flüssigkeit erstarrt.

Dysodil.

Das auf Sicilien vorkommende brennbare, und dabei stinkende Mineral, der Dysodil, ist von Ehrenberg*) untersucht worden. Derselbe hat gefunden, dass es eine Masse ist von dichtverfilzten Rückenschildern von Navicula-Species, verbunden durch eine organische firnissartige Masse. Es ist also eine mit Erdharz durchdrungene Masse von Kieselpanzern von Infusionsthieren. Ähnliche Massen sind am Westerwald, beim Giestinger Busch, bei Rott und Siegburg, und am Vogelsberg gefunden worden, wiewohl die Erdharze in diesen nicht dieselben sind.

Meteorpapier.

Das sogenannte Meteorpapier ist nach demselben Naturforscher**) nichts anderes, als ein Gewebe von Conferven, die sich um solche Kieselpanzer von Infusionsthieren gefilzt haben, und welche von derselben Art sind, wie die, welche an den im Sommer ausgetrockneten Stellen des Meerstrandes angetroffen werden.

Meteorstein, der Eisenchlorür enthält.

Jackson***) hat eine metallische Masse beschrieben, die in Alabama, Clarke-County, bei Clairborne gefunden worden ist. Sie war überall mit einer grünlichen Rinde, die Eisenchlorür ent-

*) Poggendorff's Annal. XLVIII. pag. 573.

**) Daselbst. XLVI. pag. 183.

***) Journ. für prakt. Chemie XVI. pag. 239.

hielt, überzogen. Unter dieser Rinde war sie eine rein metallische, silberweisse Masse. Wurde ein davon abgeschagenes Stück mit frischer Fläche einige Zeit dem Zutritt der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so kamen hier und da grüne Tropfen hervor, die eine gesättigte Lösung von Nickelchlorür und Eisenchlorür waren. Specif. Gewicht des Metalls = 6,50. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus 66,56 Eisen, 24,708 Nickel, 3,24 Chrom und Mangan, 4,0 Schwefel und 1,48 Chlor. Der grosse Nickelgehalt zeichnet dieses Meteoreisen vor allen andern aus, und in Betreff des Chlorgehalts ist dies das erste Beispiel unter den Meteorsteinen.

Am 13. October 1838 fand nicht weit vom Cap ein Meteorsteinfall mit einem ungewöhnlich heftigen Knall statt. Einige Stücke von ungefähr 5 Cub. Fuss fielen innerhalb eines Raumes von 50 Ellen nieder. Faraday*) hat diesen Meteorit untersucht. Er ist den gewöhnlichen nicht völlig gleich, enthält wenig metallisches Eisen, ist weich, porös und hygroscopisch. Specif. Gewicht = 2,94. Enthielt 28,9 Kieselerde, 33,22 Eisenoxydul, 19,2 Talkerde, 5,22 Thonerde, 1,61 Kalkerde, 0,82 Nickeloxyd, 0,7 Chromoxyd, 4,24 Schwefel, 6,5 Wasser. Spuren von Kobalt und Natron.

---

*) Poggendorff's Annal. XLVII. pag. 384.

Pflanzenchemie.

Constitution der organischen Zusammensetzung.

Über die Beschaffenheit der organischen Zusammensetzung fangen die Speculationen an sich immer mehr auszubreiten. In einem so schwierig zugänglichen, um nicht zu sagen unzugänglichen, Gegenstande muss man sich nicht wundern, wenn sie im Anfange von jedem einzelnen Individuum auf verschiedene Weise gemacht werden.

Ideen von Persoz.

In der Arbeit von Persoz, deren ich bereits S. 13 erwähnte, hat derselbe auch seine Ansichten von der organischen Zusammensetzungsweise dargestellt. Ohne die Principien zu verwerfen, welche ich (Jahresb. 1840 S. 343) für Betrachtungen dieser Art darzustellen gesucht habe, dass man sich nämlich von bekannten Verhältnissen in der unorganischen Natur durch Vergleichung einen Weg bahne, um die Natur der organischen Verbindungsarten zu erforschen, hat er doch einen andern Weg eingeschlagen, und zwar in Folge des Grundsatzes, den er für sich aufgestellt hat, dass nämlich zwei einfache Körper sich nur in einem Verhältnisse verbinden können, und dass die daraus entspringende Verbindung sich wie ein einfacher Körper mit 1, 2, 3 Atomen von einem von beiden Elementen verbindet. Die verschiedenen Grade des Wasserstoffgehalts des Ammoniaks, oder rich-

tiger des Stickstoffwasserstoffs, werden dann die Grundform, von welcher er ausgeht. $\bar{N}$ verbindet sich mit $\bar{H}$, $\bar{N}\bar{H}$ kann sich mit noch einem $\bar{H}$ und dies mit noch einem $\bar{H}$, u. s. w., verbinden, woraus Amid, Ammoniak und Ammonium entstehen. Um einen Begriff über die Anwendung dieses Grundtypus auf die Zusammensetzung oxydirter organischer Körper zu geben, hat er den Alkohol als Beispiel gewählt. Aber der Aufstellung schickt er als Postulat die Bemerkung voraus, dass Kohlenoxydgas isomorph sei mit Wasserstoffgas, und dass in den Verbindungen von $C\bar{H}$ mit noch mehreren $\bar{H}$ (auf dieselbe Weise, wie bei $\bar{N}\bar{H}$) das $\dot{C}$ den $\bar{H}$ ersetzen könne. Der *Alkohol* ist dann $C\bar{H}^4$, worin ein $\bar{H}$ durch ein $\dot{C}$ ersetzt ist, oder auch $2\,C\bar{H}^4$, worin $2\,\bar{H}$ durch $2\,\dot{C}$ ersetzt worden sind, je nachdem man das Atom des Alkohols zu C^2H^6O oder zu $C^4H^{12}O^2$ annimmt. — Eine so entstandene Verbindung kann sich mit Kohlensäure und Wasser vereinigen und dadurch Säuren hervorbringen. So ist z. B. die wasserhaltige Essigsäure, $C^4H^6O^3$, nach dieser Ansicht $= \left(C^2{\bar{H}^3 \atop \dot{C}} + \ddot{C}\right) + \dot{\bar{H}}$, die wasserhaltige Bernsteinsäure, $C^4H^4O^3$, $= \left(C^2{\bar{H} \atop \dot{C}} + \ddot{C}\right) + \dot{\bar{H}}$ *), die wasserhaltige Milchsäure, $C^5H^{10}O^5 = \left(C{\bar{H}^4 \atop \dot{C}^4} + \dot{\bar{H}}\right) + \dot{\bar{H}}$.

Der im letzten Jahresberichte S. 351 erwähnte

*) In dieser Formel, welche $C^4H^2O^3$ anstatt $C^4H^4O^3$ giebt, liegt eine Verrechnung, und es ist klar, dass sie niemals in dieses Schema passen kann. Man kann $C^2H^4 + \dot{C} + \ddot{C}$ setzen, aber dann kommt nicht die Isomorphie des Kohlenoxyds mit dem Wasserstoff zu Hülfe.

Wasserverlust, den Salze von Pflanzensäuren beim Erhitzen bis zu ungefähr $+200^0$ erleiden, findet auf die Weise statt, dass z. B. galläpfelsaures Bleioxyd, welches $= 2\dot{P}b + C^7H^4O^4$ ist, in $2\dot{P}b + C^7H^2O^3$ verwandelt wird; aber die Constitution davon ist nicht so, wie sie diese Formel ausweist, sondern sie ist $= \left(C^5 \frac{H}{\dot{C}} 2\dot{P}b\right) + \dot{C}$. Wird das Blei durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, so erhält man 2 Atome $\dot{P}b$ und $C^5 \frac{H^5}{\dot{C}^5} + \dot{C}$, was nach Persoz wasserfreie Galläpfelsäure ist. Wir haben im vorhergehenden Jahresberichte S. 382 gesehen, dass es die wasserhaltige Säure ist, welche aus $C^7H^6O^5$ besteht; aber der Wassergehalt passt nicht gut zu der Theorie.

Indessen will ich nicht länger bei diesen Ansichten verweilen, die auf einem unbeweisbaren Grundsatz beruhen und dann zunächst auf einem Postulat, dessen Fehlerhaftigkeit sich vielleicht factisch beweisen lässt.

Ideen von Löwig.

Löwig*) hat Darstellungen von der Zusammensetzungsweise einiger organischen Säuren versucht. Folgendes ist eine Probe, von der Art, wie er dabei zu Werke geht. Die Oxalsäure ist $\dot{C} + \ddot{C}$, die Ameisensäure ist $CH^2O + \dot{C}$, das erste Glied kann *Formicon* genannt werden. Die Weinsäure ist $2CH^2O + \dot{C} + \ddot{C}$, oder 2 Atome Formicon mit 1 Atom Oxalsäure. Die Traubensäure dagegen ist $C^2H^2O + \dot{H} + 2\ddot{C}$. Die Citronensäure kann $C^2H^4O + \dddot{C}$ und die Äpfelsäure $C^2H^4 + 2\ddot{C}$ sein. Diese Probe mag genügen.

---

*) Archiv der Pharmac. XVII. 48, pag. 164.

Ideen von Dumas.

Ein gewisses Aufsehen hat die neue Gest[...] erregt, welche Dumas der Substitutions-Theor[...] die bereits im vorigen Jahresberichte S. 361-3[...] angeführt worden ist, zu geben gesucht hat. [...] Übereinstimmung mit dieser Theorie sind mehr[...] wichtige Versuche von französischen Chemik[...] über die Einwirkung des Chlors auf Ätherart[...] erklärt worden, und diese Erklärungen, wiew[...] sie nach meiner Beurtheilungsmethode nicht [...] nehmbar sind, haben dennoch den Beifall mehre[...] Chemiker gewonnen, zu denen Liebig und Gr[...] ham gezählt werden mögen, die sich öffentlich [...] für ausgesprochen haben. Der Stifter der Su[...] stitutions-Theorie, welcher die Widerlegung [...] Einwürfen für minder wichtig hält, hat auf di[...] Veranlassung seiner neuen Theorie eine gröss[...] Entwickelung gegeben in einer Abhandlung üb[...] die Substitutionsgesetze und die Theorie der T[...] pen *), in welcher er, freilich nicht eigentlich [...] Gründlichkeit in den Ansichten und Beweisen, [...] Wirkung auf die Überzeugung zu machen such[...] die er durch überredende Phrasen, vorbuchstab[...] von seiner eignen vollkommenen Überzeugung [...] der Richtigkeit der Sache, zu gewinnen beabsi[...] tigt. Sie wird, wenigstens eine zeitlang, ein[...] Einfluss auf Untersuchungen in der organische[...] besonders der vegetabilischen Chemie ausüben. I[...] werde daher hier über diese neue Entwickelu[...] der Substitutions-Theorie und ihrer Typen Beric[...] abstatten.

Dumas stellt folgende Fragen zur Beantwo[...] tung auf:

---

*) Comptes Rendus, 1840, 1 Sem. pag. 149.

1. „Kann man in allen Verbindungen das eine Element nach einer gleichen Anzahl von Äquivalenten mit einem andern, oder mit solchen Körpern, die die Rolle von Elementen spielen, ersetzen?"

2. „Geschehen diese Substitutionen nicht oft so, dass die Natur des zusammengesetzten Körpers im Allgemeinen dadurch nicht verändert wird? Die so entstandenen Körper gehören dann zu denselben chemischen Typen, wie die, aus denen sie entstanden sind?"

3. „Können bei anderen Substitutionsfällen Körper gebildet werden, die ganz andere Reactionen hervorbringen, als die, aus denen sie entstanden sind, und kann man sie dann wohl als demselben Moleculartypus angehörig betrachten?"

4. „Kann unsere chemische Nomenclatur für organische Körper in der Art angewandt werden, dass der Name den chemischen Typus oder den Moleculartypus, zu welchem der Körper gehört, ausdrückt?"

5. „Zwingen uns nicht die Substitutions-Erscheinungen, bedeutend den Werth zu verändern, welchen wir bis in die neueste Zeit auf organische Radicale gelegt haben?"

6. „Ist die elektrische Rolle, welche man in der elektrochemischen Theorie den Elementen in zusammengesetzten Körpern beigelegt hat, nicht im vollkommenen Widerspruch mit der elektrochemischen Theorie?"

Bevor Dumas diese Fragen beantwortet, giebt er eine kurze Geschichte der neuen Lehre. Gay-Lussac hatte vor mehreren Jahren bemerkt, dass

Chlor absorbirt und Salzsäuregas bildet, ohne dass sich das Volum des Gases dabei verändert. Daraus folgte, dass das Wachs ein Volum Wasserstoffgas abgegeben und dafür ein gleiches Volum Chlorgas aufgenommen hatte. Dumas wiederholte den Versuch mit Terpenthinöl und erhielt dasselbe Resultat. Er stellte dann, veranlasst durch mehrere ähnlich beschaffene Versuche, vor 5 Jahren die ersten Grundzüge der Substitutions-Theorie (Jahresbericht 1840 S. 361) auf, abgefasst in drei Momenten; er giebt nun zu, dass es von dem ersten und von dem zweiten Moment Ausnahmen giebt, und nimmt das dritte zurück, welches festsetzt, dass in wasserhaltigen Verbindungen der Wasserstoff des Wassers zuerst ohne Ersetzung weggenommen wird, was die Bildung der Chloressigsäure als unrichtig auswies.

Die Antworten, welche aus Dumas's etwas unbestimmter Abhandlungsweise seines Gegenstandes für die Entscheidung der drei ersten Fragen gezogen werden können, sind: 1) In einer grossen Anzahl von Fällen können die Elemente in zusammengesetzten Körpern durch andere nach gleichen Äquivalenten, so wie auch durch zusammengesetzte Körper, welche die Rolle von einfachen Körpern spielen, ersetzt werden; aber dies ist keine so allgemeine Regel, dass nicht auch Ausnahmen stattfinden. 2) Geschehen solche Substitutionen nach einer gleichen Anzahl von Äquivalenten, so behält der Körper, worin ein Element durch ein anderes substituirt worden ist, seinen chemischen Typus, und das neu eingetretene Element spielt dann die Rolle des dafür ausgetrete-

nen Elements. Die dritte Frage hat Dumas nicht so bestimmt beantwortet, dass man mit aller Sicherheit sagen könnte, ob sie bejaht oder verneint werden soll, wie sich dies aus dem, was ich gleich anführen werde, zeigen wird. Soviel scheint jedoch gesagt werden zu können, dass da, wo das Substitutionsgesetz als gültig angesehen werden soll, der Moleculartypus beibehalten sein müsste; und vergleicht man die ungleichen Reactionen der Essigsäure und Chloressigsäure z. B. mit Alkali auf nassem Wege, so scheint diese Ungleichheit die Annahme von beibehaltenem Moleculartypus nicht zu verhindern.

Wir wollen nun die Folgerungsweisen durchgehen, welche diesen Antworten zu Grunde liegen. Um zu zeigen, dass unsere gewöhnlichen Begriffe von den wechselseitigen Auswechselungen der Körper, die er die Äquivalent-Theorie nennt, bei weitem nicht das ausrichten können, was das Substitutions-Gesetz mit dem beibehaltenen Typus vermag, stellt er der Äquivalent-Theorie die Frage: „was wird stattfinden, wenn Äther mit Chlor behandelt wird?*). Diese Theorie muss antworten: ich weiss es im Voraus nicht; aber 20 bis 30 Combinationen sind möglich, die durch Versuche bestimmt werden müssen. Fragen wir dagegen die Substitutions-Theorie, und sie wird sogleich antworten, dass 1 Äquivalent Wasserstoff nach dem andern gegen 1 Äquivalent Chlor mit Beibehaltung des Typus,

*) Ein Verhalten, welches im letzt verflossenen Jahre im Voraus durch vortreffliche Versuche von Malaguti und von Regnault erforscht worden ist, worüber ich weiter unten berichten werde, welches also jetzt von allen theoretischen Ansichten beantwortet werden kann.

Äquivalente Chlor mit Beibehaltung des Typus ausgewechselt werden muss."

Dagegen ist es leicht darzulegen, wie wenig eine solche Argumentation in einer gründlichen wissenschaftlichen Untersuchung beweist. Fragen wir die Substitutions-Theorie: Was wird stattfinden, wenn Indigblau $= C^{16}H^{10}N^{2}O^{2}$ mit Chlor behandelt wird? Giebt die Substitutions-Theorie da nicht dieselbe wohl überlegte Antwort, welche Dumas der von ihm so genannten Äquivalenten-Theorie in den Mund gelegt hat, nämlich, dass es durch Versuche ausgemittelt werden müsse, so wird sie antworten, dass der Wasserstoff, Äquivalent für Äquivalent, gegen Chlor ausgetauscht werden müsse, bis kein Wasserstoff mehr übrig ist. Aber die Versuche, welche ich später anführen werde, legen dar, dass kein Wasserstoff ausgewechselt wird, sondern, dass sich das Indigblau unzersetzt mit 1 und mit 2 Äquivalenten Chlor verbinden kann, zu Körpern von ganz neuen Eigenschaften, die, verbunden mit Alkalien, sich so verhalten, als enthielte die neue Verbindung eine Säurestufe von Chlor oder von Stickstoff.

Es sind also nur leere Worte, wenn man uns das Substitutions-Gesetz als einen sichereren Führer bei chemischen Untersuchungen, als unsere gewöhnlichen chemischen Begriffe sind, vorspiegelt; denn seine Voraussagungen, gleichwie die aller partiellen Ansichten, sind für gewisse Fälle richtig und für andere irre führend, und es kann niemals sicher voraus gesagt werden, wann die Substitution von Wasserstoff oder die von einem anderen Element gegen Chlor stattfinden wird, oder wann Ver-



änderungen von anderer Art vorgehen werden. Dumas verspricht im Namen der Substitutions-Theorie, was diese niemals halten kann.

Um einen Begriff zu geben von der Art, wie Dumas seinen Gegenstand behandelt, so wie von den Beweisen, womit er mehr sucht zu imponiren bei Zuhörern*) oder Lesern, die vielleicht in dem Gegenstande weniger zu Hause sind, als Überzeugung hervorzubringen bei anders denkenden Sachkennern, will ich einige von seinen eignen Worten anführen:

„Bis jetzt habe ich mich so geäussert, als wäre das Substitutions-Gesetz nur anwendbar auf die Ersetzung des Wasserstoffs, der davon die ersten Beispiele gegeben hat. Aber die Chemiker wissen, dass in einer chemischen Verbindung nicht nur der Wasserstoff, sondern auch Sauerstoff und Stickstoff substituirt werden können, wovon viele Beispiele anzuführen wären."

„Noch mehr, man kann selbst die Substitution des Kohlenstoffs bewirken, woraus es sich ergiebt, wie unvollständig eine Classification der

---

*) Dumas hat seine Abhandlung in einer der Versammlungen der Französischen Academie der Wissenschaften vorgelesen. Derselben wohnte eine weit grössere Anzahl von Freunden der Wissenschaft bei, als eigentliche Mitglieder der Academie. Die Darstellungsweise wird bei solchen Gelegenheiten oft darauf berechnet, auf erstere Eindruck zu machen, in der Absicht, augenblickliche Hinreissung und Beifall zu gewinnen, was dann am folgenden Tage von den Referenten grösserer Zeitungen in den Feuilletons dem grösseren Publicum mitgetheilt wird, dem es dann ganz gleichgültig ist, wie die Streitfrage später zuletzt vor dem Richterstuhle der Kenner entschieden wird.

rend, *die Körper, worin eine gleiche Anzahl von Äquivalenten enthalten ist, verbunden auf eine und dieselbe Weise und begabt mit denselben Grundeigenschaften.*"

Dumas hat nicht erklärt, wie man es erkennt, wann eine gleiche Anzahl von Äquivalenten auf eine und dieselbe, und wann sie auf ungleiche Weise verbunden sind, und dazu hat er seine guten Gründe, denn es liegt weder in seinem noch in dem Vermögen eines anderen Chemikers, die gleichen oder ungleichen Weisen, nach denen eine gleiche Anzahl von Äquivalenten verbunden sein kann, mit einander zu vergleichen. Da aber diese Frage die Grundlage für die Bestimmung der chemischen Typen umfasst, die also nur arbiträr geschehen, und von zwei verschiedenen Individuen verschieden gemacht werden können, ohne dass die Vorstellung des einen richtiger oder unrichtiger ist, als die des anderen, so ruht die Idee von chemischen Typen auf einer Basis, deren Auffindung unmöglich ist. Ein Umstand, der für sich selbst ganz hinreicht um darzulegen, wie unreif die neue Theorie ist. Nichts beweist dies besser, als folgende Versuche, diesen Grundbegriff dafür zu entwickeln.

„Die Definition des chemischen Typus," sagt er, „erfordert eine Definition *der Grundeigenschaften*. Aber woran werden diese wohl erkannt? Diese Frage lässt sich leicht mit Beispielen beantworten, die beweisend scheinen können"*).

„Wenn man die Chloressigsäure mit Alkali

*) Qui pourront sembler concluans.

kocht, so wird sie sogleich zerstört, das Alkali verbindet sich mit Kohlensäure, und Formylsuperchlorid wird abgeschieden. Wenn Essigsäure und Chloressigsäure, wie ich es thue, zu einem und demselben Typus gestellt werden, so muss man schliessen, dass die Essigsäure sich bei der Behandlung mit Alkali verwandeln muss in Kohlensäure und in einen Kohlenwasserstoff, dessen Zusammensetzung der des Formylsuperchlorids proportional ist, d. i. in Kohlenstoffwasserstoff im Minimum (gas des marais)."

Hier haben wir nun die Definition von propriétes fondamentales, die wir genauer prüfen wollen, und es wird sich dabei zeigen, dass sie sich auf ein einfaches Rechnungs-Verhältniss reducirt, nämlich darauf, dass, wenn man Gleiches von Gleichem abzieht, die Reste gleich werden. Dass dies den Namen Grundeigenschaft bekommen konnte, ist vielleicht nicht so schwierig zu erklären, als zu vertheidigen.

Bei seiner Darstellung der Bildungsweise und Eigenschaften der Chloressigsäure hatte Dumas gefunden, dass sie, gleichwie die Essigsäure, scharf sauer ist, dass sie krystallisirt und unzersetzt verflüchtigt werden kann. Daraus zog er sogleich den Schluss, dass, wenn in einem Körper der Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt wird, das Chlor dann die Rolle des Wasserstoffs spiele, und der neue Körper im Allgemeinen die Eigenschaften des veränderten Körpers besitze. Dumas verbreitete sich über die Vortrefflichkeit des Voraussehungs-Vermögens der Substitutions-Theorie in dieser Beziehung; etwas der Art, sagte er, haben die elektrochemischen Ansichten niemals bewirken

können. Ich zeigte bei einer Vergleichung der angegebenen Eigenschaften beider Säuren, dass sie im Ganzen einander nicht ähnlicher sind, als zwei andere Säuren. Dumas*) erklärte darauf, dass ich gar nicht verstanden habe, was er mit Grundeigenschaften verstehe, und dass diese hier darin beständen, dass, wenn man von 1 Atom einer jeden der beiden wasserhaltigen Säuren 2 Atome Kohlensäure abziehe, bei beiden eine gleiche Anzahl von den übrigen Bestandtheilen übrig bliebe, welche zusammen Verbindungen ausmachten, die demselben chemischen Typus angehören, auf die Weise, dass 2 Atome Kohlenstoff mit 2 Atomen Wasserstoff und 6 Atomen Chlor (zusammen 8 von den beiden letzteren) von der Chloressigsäure übrig blieben, und Formylsuperchlorid $= C^2H^2Cl^6$ bilden, und von der Essigsäure 2 Atome Kohlenstoff und 8 Atome Wasserstoff, die Grubengas (gas des marais) $= C^2H^8$ bilden. Aber damit diese beiden so vollkommen verschiedenen Körper, die nichts anderes Analoges haben, als dass jeder derselben aus 10 einfachen Atomen besteht, demselben chemischen Typus angehörig betrachtet werden können, vereinigt Dumas 2 Atome CH^4 zu 1 Atom C^2H^8, ohne irgend eine andere, von den Eigenschaften oder dem Verbindungs-Verhältnisse des Körpers hergenommene Veranlassung zu der Verdoppelung des Atomgewichts, als dass ohne dieselbe seine etwas übereilte Lehre fallen würde. Es ist also klar, dass, in der Frage von den chemischen Typen, die *Verbindung zwischen den Atomen auf gleiche*

---

*) Comptes Rendus 2 Sem. 1839. pag. 814.

Weise ganz einfach eine arbiträre Annahme ist, die von verschiedenen Personen mit gleich gutem Grunde auf ungleiche Weise gemacht werden kann, und das Positive in den Grundeigenschaften liegt nur in dem Zahlenverhältniss. Dass sie von demselben Typus sind, ist dagegen nur eine willkührliche Annahme.

Stellen wir positive Vergleichungen an, eliminiren wir aus den beiden Säuren das Wasser und betrachten wir sie in Verbindung z. B. mit Kali, so müsste, wenn anders die Substitutions-Theorie den geringsten Schein von Wirklichkeit haben soll, derselbe Typus auch mit Zersetzungsproducten desselben Typus begleitet sein. Wird chloressigsaures Kali mit Kalihydrat gekocht, so bildet sich, wie wir gesehen haben, kohlensaures Kali und Formylsuperchlorid. Wird aber essigsaures Kali damit gekocht, so bleibt die Essigsäure unverändert. Dies scheinen wirkliche Grundeigenschaften zu sein. Wird ein essigsaures Salz der trocknen Destillation unterworfen, so erhält man Aceton. Was chloressigsaures Kali bei der trocknen Destillation liefert, ist noch nicht angegeben worden; vermuthlich gleicht es dem Aceton eben so viel oder wenig, wie das Kohlenwasserstoffgas dem Formylsuperchlorid. Um Kohlenwasserstoffgas aus einem essigsauren Salz darzustellen, muss das wasserhaltige Salz im Destillationsgefäss mit der 3 bis 4fachen Gewichtsmenge kaustischer Baryterde erhitzt werden, und es wird dann doch nicht daraus erhalten, wenn nicht das Salz oder die Erde 1 Atom Wasser auf jedes Atom essigsaures Kali enthält.

Was **Dumas** unter Moleculartypen versteht,

ersieht man am besten aus folgenden, von ihm an-
geführten Beispielen, in welchen ich die Formeln in Äquivalenten gezeichnet habe, um die Übersicht zu erleichtern.

Ameisensäure .... $C^2\bar{H}O^3$

Methyloxyd .... $C^2O\bar{H}^3$

Formylsuperchlorid .... $C^2\bar{H}\bar{Cl}^3$

Kohlenwasserstoff im Minimo $C^2\bar{H}\bar{H}^3$

$$C^2\bar{H}\begin{cases}\bar{H}\\ \bar{Cl}^2\end{cases}$$

Kohlensuperchlorid .... $C^2Cl\,\bar{Cl}^3$

Sie sind also Verbindungen, die gleich viele Äquivalente enthalten, in diesen Beispielen 6, und hier haben alle in dem ersten Gliede 2 Atome Kohlenstoff, das zweite Glied hat nur 1 Äquivalent, aber dies kann Wasserstoff, Chlor oder Sauerstoff sein, je nachdem es sich passt. In dem dritten Gliede sind 3 Äquivalente und diese können auch Wasserstoff, Chlor oder Sauerstoff sein. Das dritte Glied kann dann, wenn ein Element dafür nicht ausreicht, 2 Äquivalente von diesem und 1 Äquivalent von dem anderen enthalten, wovon das angeführte Beispiel eine Probe giebt. Aber es ist keineswegs nothwendig, dass der Typus 3 Elemente enthält, er kann eben so wohl 2 oder 4 enthalten. Die Rollen der in der Verbindung vorhandenen Elemente beruhen in dieser, wie wir weiter unten sehen werden, nicht auf der Natur der Elemente, sondern auf ihrer Lage in der Verbindung, so dass in den angeführten Beispielen der Wasserstoff in der Ameisensäure dieselbe Rolle spielt, wie der Sauerstoff in dem Methyloxyd, und der Wasserstoff in diesem dieselbe Rolle, wie der Sauerstoff in der Ameisensäure,

so dass das Methyloxyd Ameisensäure ist, deren Wasserstoff Sauerstoff und deren Sauerstoff Wasserstoff ist. Wenn dann eine Verbindung nur aus 2 Elementen besteht, so wird ihr Atom multiplicirt, bis es 6 Äquivalente enthält, wie es hier mit dem Kohlenwassertoff im vierten, und mit dem Kohlensuperchlorid in dem letzten Beispiel geschehen ist; darauf werden die Atome des einen Elements getheilt, so dass, wie es hier geschehen ist, 1 Äquivalent Chlor oder Wasserstoff in die zweite Stelle und die übrigen drei in die dritte gestellt werden; demnach also das Kohlensuperchlorid Ameisensäure oder Methyloxyd wird, deren Wasserstoff Chlor und deren Sauerstoff ebenfalls Chlor ist; der Kohlenwasserstoff im Minimum aber ist Ameisensäure oder Methyloxyd, deren Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt ist. Aber Dumas hat hier noch nicht ganz angegeben, was die Substitutions-Theorie vermag. Wir haben im Vorhergehenden gesehen, dass in einem organischen Körper alle Elemente, selbst der Kohlenstoff, ausgetauscht werden können; wird also in $\mathrm{C^2\,\bar{C}l\,\bar{C}l^5}$ ebenfalls der Kohlenstoff gegen Chlor ausgetauscht, so entsteht $\mathrm{\bar{C}l^2\,\bar{C}l\,\bar{C}l^5}$, oder ein Methyloxydgas, in welchem alle Elemente durch Chlor ersetzt sind. *Auf diese Weise werden Types moléculaires gemacht.*

Ich muss gestehen, dass ich beim Nachdenken über die Darstellung dieser Moleculär-Typen einen Augenblick lang den Verdacht schöpfte, ob nicht eine Ironie darin verborgen liege; allein Dumas hat dafür gesorgt, in dieser Beziehung allen Verdacht hinwegzuräumen, indem er selbst angiebt, für was sie gehalten werden müssen.

„Man wird" (sagt er am Schluss der Abhandlung über die Molecular-Typen) „bemerken, wie man sich in dieser langen Kette von Forschungen aus einem dunklen Winkel in der Wissenschaft allmälich und durch die Kraft der Untersuchung zu den umfassendsten Ideen in der Philosophie der Natur erhoben hat."

In Betreff der organischen Radicale bin ich auf Dumas's Ansichten lange neugierig gewesen. Bekanntlich hat zwischen Dumas und Liebig ein wissenschaftlicher Streit stattgefunden, ob der Äther als das Oxyd eines organischen Radicals, oder, wie Dumas früher eifrig vertheidigte, als eine Verbindung von 1 Atom Ätherin (C^4H^8) mit 1 Atom Wasser betrachtet werden müsse. In Folge einer mündlichen Erwägung wurden diese beiden ausgezeichneten Chemiker über die erstere Ansicht einig, und Dumas theilte im Namen beider der französischen Academie der Wissenschaften eine Ansicht von der Zusammensetzung organischer Körper mit, zufolge welcher sie zusammengesetzte Radicale, in Verbindung mit Sauerstoff, Salzbildern, u. s. w., enthalten. Dumas bemerkte bei dieser Gelegenheit, dass er bereits schon 10 Jahre lang mit Forschungen in Bezug auf die Entwickelung dieser Theorie beschäftigt gewesen sei. Leider hatte er bis dahin der gelehrten Welt den Gang dieser Forschungen vorbehalten. Seit der mit Liebig gemeinschaftlich gemachten Darstellung haben wir von Dumas keine weitere Anwendung der Idee von zusammengesetzten Radicalen gesehen. Seine Arbeit über die Weinsäure, Citronensäure und die Substitutions-Theorie waren von der Art, dass sie vermuthen lassen, es sei ihm

mit dieser Ansicht nicht sehr gedient. Und bei dieser Gelegenheit hat er sich ebenfalls so undeutlich geäussert, dass ich für meinen Theil nicht einzusehen vermag, was er unter zusammengesetzten oder organischen Radicalen versteht. Ich führe seine eignen Worte an:

„Man weiss, dass unter organischen Radicalen gewisse zusammengesetzte Körper verstanden werden, die die Rolle von einfachen Körpern spielen sollen und gleich diesen und nach denselben Gesetzen, mit verschiedenen Körpern in der Natur in Verbindung treten können. Wenn man unter organischen Radicalen Körper verstehen will, die mit Cyan, Amid, dem Radical der Oxalsäure und der Benzoësäure analog sind, so leidet es keinen Zweifel, dass nicht diese zusammengesetzten Körper die Rolle von einfachen Körpern spielen, gleichwie deren Analoga in der mineralischen Chemie: Kohlenoxyd, schweflige Säure, Stickoxyd und la Vapeur nitreuse. Wenn aber, wie Berzelius will, unter organischen Radicalen gewisse unveränderliche Verbindungen verstanden werden müssen, welche die Rolle von Metallen spielen, so kann die Theorie der Typen, wenn sie auch ihren Einfluss*) anerkennt, die Beständigkeit derselben nicht gestatten."

„Um also den Begriff zu bestimmen, so ist das Bittermandelöl in der Typen-Theorie ein Typus, in welchem 1 Äquivalent Wasserstoff durch 1 Äquivalent Chlor, Schwefel, Sauerstoff und Amid ersetzt werden kann, ohne dass der Typus sich verändert:"

---

*) Tout en admettant leur concours.

$$C^{14}H^5O^2$$

$$C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^5}{Cl}O^2$$

$$C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^5}{O}O^2$$

$$C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^5}{O}O^2$$

$$C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^5}{S}O^2$$

$$C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^5}{NH^2}O^2$$

„Aber wenn man zugiebt, dass das System $C^{14}H^5O^2$ durch ein Element ersetzt werden kann, so betrachtet es die Typen-Theorie nicht als eine unveränderliche Gruppe. Sie glaubt, dass der Wasserstoff daraus weggenommen und durch Chlor ersetzt werden kann, oder dass es jede andere beliebige Modification erleiden kann, ohne dass seine Grundnatur (nature fondamentale) dadurch verändert wird."

Wenn man hieraus auch keine Aufklärung erhält, was Dumas unter organischen Radicalen versteht, so hat man doch wenigstens daraus erkannt, dass in der Substitutions-Theorie 1 Äquivalent Wasserstoff durch 2 Äquivalente Wasserstoff ersetzt werden kann, wenn noch 1 Äquivalent Stickstoff hinzugefügt wird. Das Substitutions-Gesetz ist in der That das Product einer höchst liberalen Gesetzgebung.

Dass unsere gegenwärtige chemische Nomenclatur auf die organischen Verbindungen unanwendbar ist, beweist Dumas daraus, dass sie auf ein falsches dualistisches System gegründet sei, auf einen Gegensatz in der Natur der Körper, die sich verbinden, ein Vorläufer zu dem



später ausgebildeten elektrochemischen System. Nach dem Substitutions-Gesetz müssen die organischen Körper in Typen, die Genera entsprechen, und in Species, ungefähr wie in der Naturgeschichte, eingetheilt werden. Beispielsweise führt er an: Acide acetique, Acide chloracetique, Äther, Chloräther, Gas oléfiant, Gas chloroléfiant. Es wäre besonders aufklärend gewesen, wenn er als Beispiele die Namen angeführt hätte, die er für die Genera, welche wir im vorhergehenden aufgestellt sahen, gebildet hat.

Gegen die elektrochemischen Ansichten ist Dumas dieses Mal nicht so abgeneigt, wie er es in seiner Abhandlung über die Bildung der Chloressigsäure zu sein schien. Man braucht nun gar keine Partei mehr gegen die Substitutions-Theorie zu nehmen, um die elektrischen Relationen der Elemente zu vertheidigen. Er erkennt sie an; sie können bei Eingehung von Verbindungen und bei ihrer Aufhebung Einfluss ausüben; nachdem aber die Körper einmal combinirt sind, weiss Niemand mehr, welchen Antheil diese elektrischen Relationen an den Eigenschaften der zusammengesetzten Körper haben. Dumas erklärt, dass er nur *meine* elektrochemischen Ansichten bestreite. Ich habe den Irrthum begangen zu vermuthen, die Natur der Verbindung beruhe auf der Natur der Elemente; er zeigt, dass die letztere dabei ohne allen Einfluss ist, und dass der Einfluss der Elemente auf die Eigenschaften der Verbindung von ihrer Lage abhänge. Dies ist der Haupt-Unterschied zwischen unseren Ansichten. Da die Frage über die Stellung der Elemente in einer Verbindung vielleicht etwas unklar erschei-

sitzen, so hat Dumas ein Paar Beispiele gegeben, nämlich:

Äthyloxyd C^4H^5O. Methyloxyd C^2H^5O.

Essigsäure $C^4\frac{H^5}{O^2}O$. Ameisensäure $C^2\frac{H}{O^2}O$.

Die Essigsäure ist also Äthyloxyd und die Ameisensäure Methyloxyd, worin 2 Atome Sauerstoff so sitzen wie der Wasserstoff, d. h. sich wie Wasserstoff verhalten. Diese Lage ist also so klar, dass kein Irrthum obwalten kann. Wir haben vorhin, S. 272 gesehen, dass die Ameisensäure C^2HO^5 und das Methyloxyd C^2OH^5 ist; die Lage der Elemente ist also in der Substitutions-Theorie nach Umständen veränderlich, was allerdings eine grosse Bequemlichkeit ist und die Theorie um so leichter anwendbar macht. Das Schlimmste ist jedoch, dass die Eigenschaften, welche von der Lage abhängen, sich nicht so leicht handhaben lassen, wie die Lage in den Formeln. Der einzige Einwurf, den man gegen diese Art zu beweisen machen könnte, wäre, dass diese nur Formeln, und dazu höchst arbiträre Formeln sind, aber Einwürfe dieser Art gelten nichts gegen die Substitutions-Theorie.

So ungefähr sieht das neue Substitutions-Gesetz mit seinen Typen aus.

Es hat nicht allgemeinen Beifall gefunden, weder in noch ausserhalb der französischen Academie der Wissenschaften. Frankreichs ältere berühmte Chemiker haben es nicht für nöthig erachtet, etwas darüber zu äussern, der Fehdehandschuh ist von den jüngeren aufgenommen worden.

Pelouze*) dessen factischer Einwurf gegen die Substitutions-Theorie, in der Gestalt, die sie durch die Abhandlung über die Chloressigsäure erhielt, die Abhandlung, über welche ich jetzt berichtet habe, hervorgerufen zu haben scheint, hat durch Versuche dargelegt, dass die Zersetzung des wasserhaltigen essigsauren Natrons durch kaustische Baryterde, wobei CH^4 gebildet wird, ein allgemeines Verhalten aller der Körper ist, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, z. B. Essigsäure, Ameisensäure, Alkohol, u. s. w., und dass es keineswegs ein der Essigsäure allein angehöriges Zersetzungsproduct ist. Wendet man Barythydrat an, so bekommt man, wenn das Wasser des Hydrats hinreichend ist, nicht mehr Kohlenwasserstoff, sondern aus leicht begreiflichen Gründen reines Wasserstoffgas. Dies giebt also der Substitutions-Theorie und ihren Typen keine Stütze. Die von dieser Theorie so viel hervorgehobenen Substitutionen sind nichts anderes, als gewöhnliche Äquivalent-Auswechselungen, wie sie bei allen Auswechselungen zwischen den Bestandtheilen von chemischen Verbindungen vor sich gehen, ohne allen Grund zur Voraussicht, ob die Substitution stattfindet oder nicht, ohne Zusammenhang mit solchen Typen, wie sie Dumas angegeben hat, und worin die Anzahl der Atome arbiträr verdoppelt wird, wie wenn CH^4 zu C^2H^8 angenommen wird; es existiren keine positiven Kennzeichen für die Beibehaltung der Typen, alles ist Hypothese, und, so weit ich es zu beurtheilen vermag, hat Pelouze

*) L'Institut, Nr. 316, p. 17. Nr. 318, p. 37. Nr. 323, p. 90.

punkte aufgefasst.

Persoz*) hat die Hervorbringung des CH^4 durch trockne Destillation des essigsauren Kali's mit einem gleichen Atomgewicht Kalihydrat**) als seine Entdeckung reclamirt und hat ausgemittelt, dass es hier das Aceton ist, welches im Statu nascenti von dem Kalihydrat zersetzt wird, indem der Wasserstoff und Sauerstoff des darin enthaltenen Wassers in die neuen Verbindungen eintreten, nämlich zu Kohlensäure, die von der Basis gebunden wird, und zu CH^4, welches gasförmig weggeht; er glaubt, dass zwar nicht Substitutionen, aber wohl die Substitutions-Theorie, so wie sie von Dumas vorgetragen worden ist, verworfen werden müssen.

Laurent und Baudrimont***) haben gegen Dumas Prioritäts-Reclamationen gemacht. Die Anlässe dazu gehören zur Schattenseite der Geschichte der Wissenschaft, nicht zu einem Bericht über die Fortschritte der Wissenschaft, und müssen hier übergangen werden. Laurent hat die Substitutions-Theorie mehrere Jahre in dem Geiste vertheidigt, worin sie später von Dumas genommen worden ist. Baudrimont verwirft die Substitutions-Theorie und betrachtet die Substitution wie die gewöhnlichen Äquivalent-Auswechselungen.

Gerhardt****) hat einen Versuch gemacht,

---

*) L'Institut, Nr. 323, pag. 86.

**) Introd. à l'etude de la chimic moleculaire, pag. 527.

***) Revue Scientifique et industrielle, par Quesneville, I. pag. 5.

****) Annal. de Ch. et de Phys. LXXII. pag. 186.

die Verbindungen organischer Körper mit unorganischen Oxyden oder Säuren nach Dumas's Substitutions-Gesetzen zu erklären. Sie sind von zweierlei Art: 1) solche, worin das Oxyd seine Sättigungscapacität verloren hat, z. B. Sulfobenzid und Nitrobenzid; die übrigen Beispiele übergehe ich. Diese gehören zu dem Typus Benzin $= C^{12}H^6$; das Sulfobenzid ist $C^{12}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^5}{\ddot{S}}$ und das Nitrobenzid $= C^{12}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^5}{\ddot{\ddot{N}}}$; ein Äquivalent Wasserstoff ist in dem ersteren durch 1 Äquivalent schwefliger Säure, und in dem letzteren durch 1 Äquivalent Vapeur nitreuse substituirt. Wenn das organische Oxyd oder die Säure ihre Sättigungscapacität behalten, so findet keine Substitution statt, sondern die Säure ist dann mit dem organischen Körper in einer neuen Art verbunden, die er *Accouplement* (Paarung) nennt, der organische Körper kann dann *la Copule* (gepaart) genannt werden. Wenn nur ein Theil der Säure die Sättigungscapacität verloren hat, so findet Substitution und Paarung auf ein Mal statt, z. B. in der Benzoëschwefelsäure *) $C^{14}H^8S^2O^7$. Sie besteht aus 1 Atom Benzoësäure und 1 Atom Schwefelsäure, wovon jede 1 Atom Basis sättigt; aber diese Benzoësäure hat 1 Äquivalent Wasserstoff gegen 1 Äquivalent schwefliger Säure gewechselt $= C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^5}{\ddot{S}}O^3$. Hier zeigt sich

*) Jahresb. 1840 S. 410, wo ich gezeigt habe, dass diese Säure $C^{14}H^8O^2 + 2\dot{H}\ddot{S}$ ist; in diesem Jahresbericht werde ich zeigen, dass die Benzoësäure mit Salpetersäure eine entsprechende Verbindung von $C^{14}H^8O^2 + \dot{H}\ddot{\ddot{N}}$ hervorbringt, die aber 1 Atom Basis sättigt.

sogleich „diese Zukunft so reich an erreichbaren Thatsachen und leicht zugänglichen Entdeckungen, welche die Substitutions-Theorie den Augen der Chemiker entschleiert."

Keimen.

Blengini *) giebt an, gefunden zu haben, dass Saamen viel schneller keimen, wenn sie mit Wasser begossen werden, dem ein Paar Gran Jod oder Brom auf 1 Pfund zugesetzt worden ist. Das Jod wirkt schneller als Brom. Jodkalium und Bromkalium beschleunigen das Keimen auch, aber weniger.

Excretion der Pflanzen in der Erde.

Im Jahresberichte 1835 S. 210, führte ich einige Versuche von Macaire an, zur Bestätigung der von Decandolle aufgestellten Idee, dass die Wurzeln der Pflanzen nicht nur Absorptions-Organe sind, sondern dass sie auch solche Stoffe aussondern und der Erde mittheilen, die sich nicht mehr für ihre Organisation eignen, woraus sich also ein rationeller Grund für die Art von Ackerbau ergiebt, wobei man die Culturpflanzen jährlich auf einer und derselben Erde wechselt. Die Excretion der Pflanzen des ersten Jahres, welche für eine neue Erndte derselben Art schädlich sein würde, kann dann der Nahrungsstoff für eine andere Art des folgenden Jahres werden. Macaire stellte seine Versuche mit Pflanzen an, die in Wasser wuchsen, und zeigte, dass dieses Wasser von einer jeden Pflanze mit ungleich beschaffenen Excretionen vermischt wurde. Aber eine Wurzel, die stets mit einem Lösungsmittel umgeben ist, kann nicht verhindern, dass Bestandtheile der Säfte der Wurzel durch Exosmose her-

*) Journ. de Pharmac. XXV. pag. 28.

Braconnot[*]) suchte daher das Verhalten durch Versuche in Erde auszumitteln, deren Zusammensetzung bekannt war. Die Zusammensetzung der Erde wurde, nachdem verschiedene Pflanzen, eine jede in ihrem Topf ohne Bodenloch, lange Zeit darin vegetirt hatten, von Neuem chemisch untersucht. Ich übergehe hier die Einzelheiten der Versuche, um nur das Resultat anzuführen, welches darin bestand, dass vegetabilische Excretionen der Art bei diesen Versuchen nicht entdeckt werden konnten, und daraus zieht Braconnot den Schluss, dass, welchen rationellen Grund auch die Wechselwirthschaft haben mag, er nicht der oben angeführte sein könne.

Ist der Gehalt der in den Pflanzen befindlichen unorganischen Stoffe nach der Ungleichheit der Erde variirend?

Lampadius[**]) hat Waizen in 5 besondere gedüngte Beete gepflanzt. Er vermischte das eine mit Quarzmehl, das andere mit Kreide, das dritte mit reiner Thonerde, das vierte mit kohlensaurer Talkerde, und das fünfte blieb unvermischt. Der Waizen, welcher darauf wuchs, gab von allen 5 eine gleich zusammengesetzte Asche; aber diese Versuche beweisen überhaupt nichts, denn, mit Ausnahme der gemachten Einmischungen, die wohl a Priori als ohne besondere Wirkung betrachtet werden können, hatte der Waizen denselben Boden.

Werth verschiedener Holzsorten und deren Kohle als Brennmaterial.

Winkler[***]) hat eine ausführliche Arbeit über verschiedene Holzsorten und den relativen Werth der davon erhaltenen Kohle als Brennmaterial angestellt. Die Versuche wurden nach der Berthier'-

---

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXII. pag. 87.

**) Journ. für pract. Chemie. XVIII. pag. 257.

***) Daselbst. XVII. pag. 65.

schen Prüfung angestellt nämlich durch Bestimmung der Quantität von Blei, die durch ein bestimmtes Gewicht von dem Brennmaterial reducirt wurde. Da die Resultate weniger wissenschaftliche als öconomische sind, so muss ich mich begnügen, auf die Arbeit hinzuweisen.

Färbung organischer Stoffe durch Jod.

Donné hat als Probe auf den Stickstoffgehalt fester organischer Stoffe angegeben, dass sie durch Jod gelb gefärbt werden, was bei denen, die keinen Stickstoff enthalten, nicht stattfinden soll. Payen hat hierüber Versuche angestellt und gefunden, dass dies bei allen Stoffen, die er versuchte, so eintrifft, wie es Donné angegeben hat.

Pflanzensäuren. Citronensäure.

Robiquet*) hat einige Beobachtungen über die Citronensäure mitgetheilt. Sie schmilzt bei + 160°. Nach dem Erkalten löst sie sich in wasserfreiem Äther und scheidet sich nach ein Paar Stunden in kleinen Krystallen wieder daraus ab, um so vollständiger, je weniger sie durch das Schmelzen verändert war. Die gefällte Säure ist dann in Äther unlöslich; aber sie ist unveränderte Citronensäure. Robiquet fand dies wunderbar. Die geschmolzene Säure war wahrscheinlich $C^4H^4O^4 + \dot{H}$, der Äther nahm Wasser daraus auf und fällte, allem Anschein nach, $C^6H^6O^6 + \dot{H}$, oder dieselbe Verbindung, die man durch Verwitterung erhält. Er fand ferner, dass trockne Citronensäure (welche von ihren 3 Verbindungen mit Wasser ist nicht angegeben) mit der 12 fachen Gewichtsmenge concentrirter kalter Schwefelsäure eine farblose Auflösung liefert, die zwischen + 20° und + 30° anfängt, Kohlenoxydgas unter schwachem Aufbrau-

*) Journ. de Pharmac. XXV. pag. 77.

sen zu entwickeln. Die Entwickelung erfolgt lang-
sam, wird bei + 40° lebhafter, und über diese
Temperatur hinaus fängt Kohlensäure an das Koh-
lenoxyd zu begleiten. Bei + 75° wird nur Koh-
lensäure entwickelt, und erhält man dann das Ge-
misch zwischen + 75° und + 100°, bis alle Gas-
entwickelung aufgehört hat, so hat sie zwischen 53
und 55 Procent vom Gewicht der Citronensäure ver-
loren. Wird der röthliche Rückstand mit Wasser
vermischt, so riecht er nach Aceton, und sättigt man
die Lösung genau mit kohlensaurem Natron, so
fällt daraus eine geringe Menge einer harzähnlichen
Substanz in braunen Flocken nieder. Diese Flocken
sind in Alkohol und in Alkali mit rosenrother
Farbe auflöslich. Lässt man das schwefelsaure
Natron auskrystallisiren, so ist am Ende in der
Mutterlauge ein nicht krystallisirendes Salz, wel-
ches, nach der Fällung mit essigsaurem Bleioxyd,
Zersetzung des Niederschlags mit Schwefelwasser-
stoff und Verdunstung der Flüssigkeit, eine nicht
krystallisirende Säure giebt, die mit Baryterde
und Strontianerde leicht lösliche, nicht krystalli-
sirende Salze bildet

Es ist zu bedauern, dass diese interessanten
Metamorphosen nicht mit besonderer Genauigkeit
studirt wurden. Es ist klar, dass das Product der
Einwirkung der Säure bei einer Temperatur unter
+ 40°, bei der sich Kohlenoxydgas entwickelte,
ein ganz anderes gewesen sein musste, als das,
was sich bei + 75° bildete und wobei nur Koh-
lensäure entwickelt wurde. Wenn dabei kein
Wasserstoff oxydirt wurde, so blieb im ersteren
Falle $C^3 H^4 O^3$ und im letzteren Falle $C^2 H^4 O^2$
übrig; ob aber diese dann in der Schwefelsäure

bloss gelöst oder damit chemisch verbunden waren, klären die Versuche nicht auf.

Baup*) hat einige Bemerkungen mitgetheilt, um die Existenz von zwei Brenzcitronensäuren, von denen das Vorhandensein der einen sowohl von Robiquet als auch von Liebig bestritten worden ist, zu vertheidigen. Er bemerkt, dass die anerkannte Pyrocitronensäure viel leichter löslich in Wasser sei, als die bestrittene, indem die erstere sich bei + 15° in 1 Theil Wasser löse, während die letztere 17 Theile Wasser zur Lösung bedürfe und daraus in rhombischen Octaëdern anschiesse. Das Silbersalz der anerkannten Säure enthält 1 Atom Wasser, das der bestrittenen Säure ist wasserfrei. Die erstere giebt mit Kali 2 krystallisirende saure Salze, die letztere nur eins.

Benzoësäure. Seitdem man in der Arzneikunde angefangen hat, die Anwendung der Benzoësäure aufzugeben, weil sie nicht die Wirkung zeigt, welche ältere Ärzte ihr zugeschrieben haben, was man darin begründet glaubt, dass sie in den letzteren Zeiten auf nassem Wege bereitet wurde, wobei sie fast geruchlos erhalten wird, während sie früherhin durch Sublimation dargestellt und dabei stark riechend ward, ist die Darstellung derselben durch Sublimation in mehrern Pharmacopoeen wieder eingeführt worden, wiewohl man dabei viel weniger bekommt.

Mohr**) hat eine Bereitungsmethode durch Sublimation angegeben, die für den pharmaceutischen Gebrauch allgemein angenommen zu wer-

---

*) Annal. der Pharmac. XXIX. pag. 166.

**) Daselbst. pag. 178.

den verdient. Man nimmt einen flachen Topf von Gusseisen oder unverzinntem Eisenblech von 8 bis 9 Zoll Durchmesser und mit 2 Zoll hohen verticalen Wänden, und legt in diesen, genau ausgebreitet, 1 Pfund grobes Pulver von Benzoë. Über die Öffnung des Topfes wird ein Blatt Löschpapier gespannt, und über die Ränder festgeklebt. Oben auf setzt man einen Hut von dünner Pappe oder dickem Packpapier, dessen Fugen gut zugekleistert werden, und welcher die Ränder des Topfs genau umfasst, um welche er mit einer Schnur festgebunden wird. Dann wird der Topf in ein Sandbad gesetzt und dieses 3 bis 4 Stunden lang mässig geheizt, worauf man alles erkalten lässt. Der Topf wird dann umgekehrt und der Hut losgebunden, den man nun mit den schönsten weissen Krystallen angefüllt findet. Das Papier, welches nicht durchstochen wird, lässt das Gas der Säure durch sich hindurch, es hält aber das Öl zurück, wodurch sie braun wird, so wie es auch verhindert, dass die Säure nicht wieder zurück in das Harz falle und umsublimirt werden muss. Auf diese Weise erhält man 4 Procent sublimirte Säure vom Gewicht des Harzes.

Benzoësalpetersäure.

Plantamour*) hat eine neue Säure entdeckt, die bei Behandlung von Zimmetsäure mit Salpetersäure erhalten wird. Dumas hatte gefunden, dass dabei Bittermandelöl und Benzoësäure gebildet werden. Plantamour fand, dass dabei zwar Bittermandelöl gebildet wird, dass aber die Säure nicht Benzoësäure ist, sondern eine andere Säure. Diese Säure ist von Mulder genauer un-

*) Annal. der Pharmac. XXX. pag. 349.

worden, welcher fand, dass sie ni
nur erhalten wird aus Zimmetsäure, sondern au
aus Benzoësäure. Sie enthält in ihrer Zusamm
setzung Salpetersäure, ist aber im Ansehen g
der Benzoësäure gleich. Man kocht Benzoësä
mit Salpetersäure, so lange man noch eine E
wickelung von Stickoxydgas bemerkt. Die Fl
sigkeit wird zuerst roth und dann farblos. Be
Erkalten scheidet sich daraus die neue Säure
Krystallen ab, die mehrere Male in kochend
Wasser aufgelöst und umkrystallisirt werd
Plantamour hat der Säure keinen Namen
geben, Mulder nennt sie *Benzoësalpetersäu*
Acide nitrobenzoique.

Die Säure schiesst beim Erkalten in fei
büschelförmig vereinigten Nadeln an, ist schw
löslich in kaltem, und leichtlöslich in kochend
Wasser. Ein Überschuss davon schmilzt in
chendem Wasser zu einer ölartigen Masse,
beim Erkalten erstarrt.

Die krystallisirte Säure verliert bei + 1
nichts am Gewicht, schmilzt bei + 127° und
ginnt schon unter dieser Temperatur zu subli
ren. Wenn sie rein ist, kann sie ohne Rücksta
sublimirt werden. Die sublimirte Säure bil
feine Krystalle. Ihr Dampf riecht erstickend u
reizt zum Husten. Sie bedarf zu ihrer Auflösu
400 Theile kalten und 10 Th. kochenden W
sers. Von Alkohol und Äther wird sie lei
aufgelöst. In Chlorgas kann sie unverändert su
mirt werden. Salpetersäure und Salzsäure lö
sie beim Kochen auf und aus der Lösung schie
sie unverändert wieder an. Concentrirte Schw
felsäure löst sie auf. Beim gelinden Erhitz

kerer Hitze wird die Flüssigkeit roth, ohne Gasentwickelung. Hat die Erhitzung eine Weile fortgedauert, so fallen aus der Flüssigkeit bei Verdünnung graue Flocken von unveränderter Säure nieder, aber die Flüssigkeit bleibt roth. Mit kohlensaurer Baryterde gesättigt wird sie hellbraun und giebt beim Verdunsten körnige Krystalle von einem neuen nicht untersuchten Körper. Die krystallisirte Säure und ihr Silbersalz wurden analysirt.

	Die Säure.			Das Silbersalz.		
	Gefunden	Atome	Berechnet	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	51,02	14	50,73	31,27	14	31,03
Wasserstoff . .	2.99	10	2,96	1,51	8	1,45
Stickstoff . . .	8,44	2	8,39	5,06	2	5,13
Sauerstoff . . .	37,55	8	37,92	20,53	7	20,30
Silberoxyd . .	—	—	—	41,69	1	42,09.

Mulder glaubt, dass demnach die Zusammensetzung der Säure durch $C^{14}H^{8}O^{4}+\ddot{\text{N}}+\dot{\text{H}}$ repräsentirt werden könne. Sie würde dann 1 Atom Sauerstoff mehr und 1 Doppelatom Wasserstoff weniger enthalten, wie die Benzoësäure. Ich erinnere jedoch hier an die Benzoëschwefelsäure (Jahresb. 1840 S. 408) deren wahrscheinlichste Zusammensetzungsweise $= C^{14}H^{8}O^{2}+2\dot{\text{H}}\ddot{\text{S}}$ ist. Hier ist offenbar dasselbe organische Oxyd mit 1 Atom Salpetersäure verbunden zu $C^{14}H^{8}O^{2}+\ddot{\text{N}}+\dot{\text{H}}$ in der wasserhaltigen Säure, und zu $C^{14}H^{8}O^{2}+\dot{\text{A}}\text{g}\ddot{\text{N}}$ in dem Silbersalz.

Die Benzoësalpetersäure ist eine starke Säure und bildet mit Basen Salze, die im Allgemeinen von Wasser und von Alkohol aufgelöst werden. In trockner Gestalt stark erhitzt, detoniren sie.

sie. In gelinderer Hitze destillirt daraus Nitrobenzid ab.

Das *Kalisalz* ist leichtlöslich und schiesst in feinen Nadeln an, bläht sich beim Erhitzen zu langen Verzweigungen, und giebt reichlich Nitrobenzid. Das *Natronsalz* schiesst schwierig in Körnern an und zerfliesst an der Luft. Das *Ammoniaksalz* wird beim Verdunsten sauer und schiesst dann in weissen Nadeln an, die sublimirbar sind, und in stärkerer Hitze Nitrobenzid liefern. Das Salz besteht aus $\dot{N}H^4 C^{14} H^8 O^2 \ddot{\ddot{N}} + \dot{H}C^{14} H^8 O^2 \ddot{\ddot{N}}$. Dasselbe Salz wird auch erhalten, wenn man die wasserhaltige Säure trocknes Ammoniakgas absorbiren lässt. Das *Barytsalz* schiesst in glänzenden Nadeln an und enthält 4 Atome Wasser, die bei $+ 100^0$ weggehen. Das *Strontiansalz* krystallisirt in federähnlichen Krystallen ohne Glanz, enthält 5 Atome Wasser, von denen 2 Atome bei $+ 100^0$ und die übrigen bei $+ 130^0$ weggehen. Das *Kalksalz* schiesst in feinen Nadeln an, hat wenig Glanz, enthält 2 Atome Wasser, von denen das eine bei $+ 130^0$ und das andere bei $+ 190^0$ weggeht. Das *Zinkoxydsalz* krystallisirt in Blättern, enthält 5 Atome Krystallwasser, die bei $+ 130^0$ weggehen. Bereitet durch doppelte Zersetzung, fällt ein gelatinöses basisches Salz nieder. Das *Manganoxydulsalz* krystallisirt mit 4 Atomen Wasser, von denen 2 bei $+ 70^0$ und die beiden übrigen erst über $+ 115^0$. Das *Bleioxydsalz* bietet die Eigenthümlichkeit dar, dass es, durch doppelte Zersetzung dargestellt, einen Niederschlag bildet, der gewaschen oder nur gepresst gerade einen so grossen Über-

schuss von Basis enthält, als bestände das Salz aus 1 Atom Bleioxyd verbunden mit 5 Atomen neutralem Salz. Aus einer kochendheissen nicht gar zu concentrirten Lösung der Säure schiesst, wenn in dieselbe so lange Bleiessig getropft wird, als der Niederschlag wieder aufgelöst wird, neutrales Salz in feinen Krystallen an. Dieses Salz ist wasserfrei. Das *Kupferoxydsalz* ist ein blauer pulverförmiger Niederschlag, der 1 Atom Wasser enthält. Das *Silberoxydsalz* ist wenig löslich in Wasser und krystallisirt in Flittern, aus denen bei + 100° sich ein wenig von der Säure sublimirt, während das Salz graulich wird. Wird das Salz im Destillationsgefäss bis zu + 200° erhitzt, so giebt es sehr viel Nitrobenzid, welches durch Destillation über ein wenig kohlensaure Kalkerde leicht gereinigt werden kann. Das Salz ist wasserfrei.

Mulder hat sich überzeugt, dass die Bernsteinsäure durch Kochen mit Salpetersäure nicht zersetzt wird.

Kohlenbenzoësäure.

Plantamour*) hat noch eine andere Säure entdeckt, die er *Kohlenbenzoësäure* genannt hat, weil sie 1 Atom Kohlenstoff mehr enthält, wie die Benzoësäure, deren Zusammensetzung sie im Übrigen nach seiner Meinung hat. Dieser Name ist nicht gut gewählt und Plantamour hat ihn auf meinen Vorschlag verändert in *Myroxylsäure***), um damit an ihre Hervorbringung aus Perubal-

*) Annal. der Pharmacie. XXX. pag. 344.

**) Den Namen Myroxylinsäure hat Richter vorher einer von ihm als neu betrachteten Säure gegeben, die offenbar unreine Zimmetsäure ist. Journ für pract. Chemie, XIII. p. 172.

sam zu erinnern. Diese Säure wird auf folgende Weise erhalten: das Öl des Perubalsams, Fremy's Cinnameïn (Jahresbericht 1840 S. 490) wird in der Kälte mit einer starken Lösung von Kalihydrat in Alkohol verbunden, wobei das Gemisch zu einer Art wohlriechender Seife erstarrt. Löst man diese in Wasser, so scheidet sich eine ölähnliche Flüssigkeit ab, von der weiter unten die Rede sein wird. Man fährt fort, alles Liquidum bei gehöriger Hitze abzudestilliren, giesst aufs Neue Wasser auf den Rückstand und nimmt mit einer Pipette das ölähnliche Liquidum weg, welches sich dabei absondert (Fremy's Peruvin). Dann wird das Wasser wieder abdestillirt, um das rückständige Peruvin damit wegzuführen. Der Rückstand wird in wenigem Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure vermischt, die eine käsige Masse ausfällt, die man auspresst und in kochendem Wasser auflöst, aus welcher Lösung dann Zimmetsäure beim Erkalten anschiesst. Wird nun die Mutterlauge abfiltrirt und verdunstet, so krystallisirt daraus die Myroxylinsäure, anfangs vermischt mit etwas Zimmetsäure und darauf rein in Gestalt einer blumenkohlähnlichen Masse. Die trockne Säure wird durch Sublimation gereinigt, wobei sie in blumenkohlähnlichen Gruppen von glanzlosen Körnern anschiesst. Man kann diese Säure von der Zimmetsäure ebenfalls durch blosse Sublimation scheiden, weil die Myroxylinsäure bei einer Temperatur (+ 120° bis + 150°) sublimirt, in welcher die Zimmetsäure nicht flüchtig ist. Diese Säure schmilzt bei + 105° und fängt bald an zu sublimiren, ohne ins Kochen zu kommen, was erst bei + 250° stattfindet. In Wasser

ist sie löslicher als Benzoësäure. In Alkohol und Äther ist sie leicht löslich. Ihre Zusammensetzung wurde durch die Analyse der sublimirten Säure und ihres Silbersalzes bestimmt. Sie gaben:

	Die Säure.			Das Silbersalz.		
	Gefunden	Atome	Berechnet	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	70,371	15	70,61	37,93	15	38,46
Wasserstoff .	5,175	12	4,62	2,37	10	2,09
Sauerstoff. .	24,454	4	24,67	14,00	4	14,11
Silber . . .	—	—	—	45,70	1	45,34,

$=\dot{H}+C^{15}H^{10}O^{5}$ und $\dot{A}g+C^{15}H^{10}O^{5}$. Atomgewicht der Säure $= 1508,966$. Es will jedoch scheinen, als sei der Wasserstoff in der Formel zu niedrig berechnet. Wenn man durch unvollkommenes Austrocknen einen Überschuss von Wasserstoff bekommt, so zeigt sich dies immer daraus, dass man einen noch grösseren Überschuss von Sauerstoffprocenten bekommt. Wird aber das Resultat auf folgende Weise berechnet, so stimmt die Analyse besser damit überein:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	70,371	15	70,18
Wasserstoff . .	5,175	14	5,34
Sauerstoff . . .	24,454	4	24,48,

wonach die Formel $= C^{15}H^{12}O^{5}+\dot{H}$ wird. Aber dann geht die Ähnlichkeit der Formel für die Benzoësäure verloren. Das *Barytsalz* schiesst in warzenförmigen, undurchscheinenden Massen an und enthält 1 Atom Wasser. Das *Kalksalz* ebenfalls und enthält 2 Atome Wasser. Das *Bleioxydsalz* sieht wie das Barytsalz aus und ist wasserfrei. Das *Silberoxydsalz* fällt käsig nieder und löst sich etwas in warmem Wasser, aber das Silber wird dabei reducirt.

delöl, übergossen in einer verschlossenen Flasche mit einer Lösung von kaustischem Kali, mit Barytwasser oder Kalkwasser, und damit in ein Wasserbad gestellt, nach einigen Stunden ganz metamorphosirt, es setzt sich daraus eine weisse krystallinische Substanz ab, die aus $C^{14}H^{12}O^{2}$ besteht und welche Benzoin genannt worden ist. Aus Laurent's Versuchen (Jahresb. 1837 S. 248) ist es ferner bekannt, dass, wenn man Chlorgas über geschmolzenes Benzoin leitet, aus diesem 2 Atome Wasserstoff weggenommen werden, die sich mit dem Chlor zu Salzsäure verbinden, und dass dabei $C^{14}H^{10}O^{2}$ übrig bleibt, oder ein Körper, der mit dem Benzoyl von Liebig und Wöhler gleiche Zusammensetzung hat. Laurent, welcher diesen Körper entdeckte, fand, dass er bei der Behandlung mit Kali und Alkohol eine Säure liefert, die er für Benzoësäure hielt. Liebig hat den Vorgang dabei genauer untersucht und gezeigt, dass diese Säure nicht Benzoësäure, sondern eine ganz neue Säure ist. Er hat den mit dem Benzoyl isomerischen Körper *Benzil* und die neue Säure *Benzilsäure* genannt *).

Die neue Säure wird erhalten, wenn man in einer ziemlich concentrirten Lösung von Kalihydrat in Alkohol in der Kochhitze Benzil auflöst. Die Lösung wird violettblau; das Kochen wird fortgesetzt, bis die Farbe wieder verschwunden ist. Das Benzil wird in kleinen Portionen zugesetzt, indem man mit dem Zusetzen aufhört, ehe noch die alkalische Reaction der Flüssigkeit auf-

*) Ann. der Pharmac. XXXI, 229.

gehoben ist. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet, das Salz unter eine Glocke gestellt, in der man eine Atmosphäre von Kohlensäuregas unterhält, um den Überschuss von Alkali mit Kohlensäure zu verbinden. Dann wird das benzilsaure Kali mit Alkohol aus dem kohlensauren Kali ausgezogen, der Alkohol von der Lösung wieder abdestillirt, das gefärbte Salz in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und die filtrirte Lösung zur Krystallisation verdunstet.

Das Kalisalz wird in wenig Wasser aufgelöst und die Lösung in kochende, verdünnte Salzsäure, die mehr Salzsäure enthält, als zur Sättigung des Kalis in dem Salze nöthig ist, getropft, wobei die Säure im ersten Augenblicke niederfällt, sich aber wieder auflöst und dann beim Erkalten anschiesst, wobei wenig in der Lösung zurückbleibt. Die wasserhaltige Benzilsäure bildet lange und durchscheinende Nadeln. Sie schmilzt bei + 120° zu einem farblosen Liquidum, ohne ihr Wasser zu verlieren; sie färbt sich aber wenige Grade darüber roth und giebt einen violettrothen Dampf, der sich in dem Destillationsgefäss zu einem karminrothen Oel verdichtet. In der Retorte bleibt eine poröse Kohle zurück. In der Luft erhitzt, giebt sie einen eignen Geruch, entzündet sich, brennt mit russender Flamme und lässt Kohle zurück. Sie ist wenig löslich in kaltem, sehr löslich in kochendem Wasser. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst. Die Lösung in Alkohol schmeckt bitter, fast metallisch. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit schön und tief rother

Karminfarbe. Die Farbe verschwindet auf zugesetztes Wasser, kommt aber bei der Concentrirung wieder zum Vorschein.

Liebig hat die Säure und ihr Silbersalz in seinem Laboratorium von Zinin analysiren lassen. Sie wurden zusammengesetzt gefunden aus:

	Die wasserhaltige Säure.			Das Silbersalz.		
	Gefunden	Atome	Berechnet	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	74,15	28	74,05	50,098	28	50,60
Wasserstoff .	5,31	24	5,18	3,367	22	3,24
Sauerstoff .	20,54	6	20,76	14,635	6	14,18
Silber . . .	—	—	—	31,980	1	31,98

$= 2 C^{14} H^{11} + 5O$, verbunden in der ersteren mit 1 Atom Wasser und in dem letzteren mit 1 Atom Silberoxyd. Von dieser Säure sind drei Salze untersucht worden.

Das *Kalisalz* schiesst in farblosen, durchscheinenden, der Form nach nicht genauer bestimmten Krystallen an, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Eine in der Kochhitze concentrirte Lösung in Wasser erstarrt zu einer Masse von schmalen, dünnen Tafeln. Das Salz enthält kein Wasser, schmilzt bei $+ 200^0$ und erstarrt wieder beim Erkalten. Bei der trocknen Destillation gibt es ein farbloses, flüchtiges Oel, welches dem Naphtalin ähnlich riecht, ohne Zersetzung umdestillirt werden kann, sich nicht in Wasser und leicht in Alkohol löst. In der Retorte bleibt ein Gemisch von Kohle und kohlensaurem Kali zurück.

Das *Bleioxydsalz* ist ein weisses, krystallinisches, in kochendem Wasser ein wenig lösliches Pulver, das wasserfrei ist, über $+ 100^0$ zu einem rothen Liquidum schmilzt und bei der trocknen

Destillation dasselbe rothe Oel, wie die Säure, gibt.

Das *Silberoxydsalz* ist ein weisses, krystallinisches, etwas in heissem Wasser lösliches Pulver, enthält kein Wasser, verliert bei + 100° nichts an Gewicht, es wird dabei aber blau, und nach stärkerer Erhitzung carminroth unter Entwickelung von violettrothen Dämpfen.

Das rothe Oel, welches bei der Destillation der Säure erhalten wird, kann unverändert umdestillirt werden, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und wird aus diesem unverändert durch Wasser gefällt. Mit Kali und Ammoniak verschwindet die rothe Farbe; dasselbe geschieht auch durch Salpetersäure. Durch Schwefelsäure und Salzsäure wird sie nicht verändert.

Zuckersäure.

Ich führte im letzten Jahresberichte (S. 402) an, dass Thaulow *) bei einer Analyse der Zuckersäure (der früher sogenannten künstlichen Äpfelsäure), für ihre neutralen Salze dieselbe Zusammensetzung, wie vor ihm Hess, gefunden habe, nämlich dass sie isomerisch mit der Schleimsäure sei. Aber Thaulow fand, dass beim Vermischen des zuckersauren Kali's mit basischem essigsauren Bleioxyd und Kochen damit ein Salz erhalten wird, welches nach dem Waschen und Trocknen aus $\dot{P}b^5 + C^{12}H^{10}O^{11}$ besteht, und zog daraus, in Übereinstimmung mit Liebig's Theorie von mehrbasischen Säuren (Jahresbericht 1840, S. 377), den Schluss, dass die relativen Atomzahlen in dieser Formel die richtige Zusammensetzung und Sättigungscapacität der Säure

*) Poggend. Ann. XLIV, 411.

ausdrücke. Hess hat Thaulow's Angaben geprüft und gefunden, dass sie in Betreff der analytischen Zahlen völlig richtig sind und dass der Schluss, wie ich bereits im vorigen Jahresberichte behauptete, unrichtig ist. Hess bereitete ein basisches Salz auf dieselbe Weise, wie Thaulow, zersetzte es mit Schwefelwasserstoff, sättigte die abgeschiedene Säure mit Zinkoxyd und verdunstete langsam, so lange noch Zinksalz anschoss. Dieses Salz wurde analysirt und als zuckersaures Zinkoxyd erkannt. Aus der übriggebliebenen, nicht krystallisirenden Mutterlauge fällte Bleiessig ein Salz, welches bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurde aus 11,16 Kohlenstoff, 1,05 Wasserstoff, 15,66 Sauerstoff und 72,13 Bleioxyd. Der Sauerstoff der Säure ist 3 Mal so gross, wie der der Base und das Resultat nähert sich der Formel $\dot{Pb} + C^5 H^5 O^5$. Es ist zu bedauern, dass Hess die darin enthaltene, vermuthlich noch unbekannte Säure nicht genauer untersucht hat. Auf jeden Fall ist es klar, dass das von Thaulow untersuchte Salz das Bleioxyd mit zwei verschiedenen Säuren verbunden enthalten hat.

Gerbsäure. Hünefeld *) hat verschiedene Versuche angestellt, um durch den Einfluss von oxydirenden Reagentien, wie Sauerstoffgas, Mangansuperoxyd mit und ohne Schwefelsäure, Chromsäure, Quecksilberoxyd u. s. w. die Gerbsäure in Galläpfelsäure umzuwandeln. Alle Versuche gaben ein negatives Resultat, die Gerbsäure wurde zerstört, die Producte der Metamorphose ihrer Na-

*) Journ. für prakt. Chemie XVI, 359.

tur und Zusammensetzung nach aber nicht untersucht:

Catechusäure.

Wackenroder *) hat einige Beobachtungen über die Catechusäure mitgetheilt. Für die Bereitung zieht er das Catechu von Bengalen dem von Bombay vor. Es wird zu Pulver gerieben, mit der dreifachen Gewichtsmenge kalten Wassers macerirt und ausgepresst. Der braune Rückstand wird mit der achtfachen Gewichtsmenge Wassers gekocht, worauf die kochend filtrirte Lösung beim Erkalten braune Catechusäure giebt. Durch wiederholte Auskochungen des Rückstandes erhält man beim Erkalten eine fast ganz farblose Säure. Um die Säure völlig weiss zu erhalten, wird sie in kochendem Wasser gelöst und die Lösung mit gereinigter Knochenkohle behandelt (nicht mit kalihaltiger Blutlaugenkohle, wodurch die Säure braun wird und nicht mehr krystallisirt). Die aus der kochend abfiltrirten Lösung abgesetzte Säure wird sogleich stark ausgepresst und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, worauf sie sich farblos erhält.

Sie scheint mit dreierlei Wassergehalt zu existiren. Die getrocknete Säure scheint das basische Wasseratom zu enthalten; aber ungeachtet dieses vermutheten Wassergehalts, hat sie doch nicht die Eigenschaft, Ammoniakgas zu absorbiren.

Wackenroder liess einen Tropfen der kochendheissen Lösung auf einem Uhrglase erkalten und betrachtete die dabei sich bildenden Krystalle mit einem zusammengesetzten Microscop. Es wa-

*) Annal. der Pharmac. XXXI, 72.

ren Krystallbüschel, worin jeder Krystall eine an beiden Enden zugespitzte Nadel war. Auch diese Krystalle veränderten sich nicht in der Luft. Wackenroder hält es für wahrscheinlich, dass sie eine Verbindung mit mehr Wasser, als die erstern, seien. Es scheint jedoch wahrscheinlich, dass sie Krystalle von derselben Verbindung sind, nur regelmässiger getrennt. In Ammoniakdämpfen zerfliessen sie jedoch und trocknen darauf in der Luft zu einem farblosen Ammoniaksalz.

Die dritte Verbindung wird gebildet, wenn man die erstere mit Wasser anrührt. Sie quillt darin zu einer voluminösen Masse auf, die sich in der Luft färbt und braun wird, wenn sie Ammoniakgas absorbirt.

Trockne Catechusäure kann in einem Platinlöffel zu einem farblosen Liquidum geschmolzen werden, was unverändert wieder erstarrt. In einer sehr wenig vermehrten Hitze wird sie braun. Bei der trocknen Destillation liefert sie kein festes Sublimat und lässt eine voluminöse Kohle zurück.

In einer Lösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxydul giebt sie nicht eher eine Reaction, als bis Oxyd anfängt gebildet zu werden. Ist aber das Eisensalz in kalkhaltigem Brunnenwasser gelöst, oder ist das Wasser mit ein wenig essigsauren Kali's versetzt, d. h. enthält es das Eisenoxydul mit einer schwächeren Säure als Schwefelsäure verbunden, so wird die Lösung violettblau gleichwie es mit Galläpfelsäure der Fall ist. Durch zugesetzte Essigsäure wird die Farbe von Catechusäure sogleich zerstört, aber nicht die von Galläpfelsäure. Mit Eisenchlorid giebt die Catechusäure eine grün gefärbte Flüssigkeit; ist

dasselbe aber mit essigsaurem Alkali vermischt, so giebt die Säure einen violettschwarzen Niederschlag, der sich in Essigsäure auflöst; die Galläpfelsäure giebt dieselbe Reaction, aber der Niederschlag ist in Essigsäure nicht auflöslich.

Pyrocatechusäure.

Reinsch *) hat gezeigt, dass Catechu, der trocknen Destillation unterworfen, ein fast farbloses, nach Kreosot riechendes und mit ein wenig Brandöl vermischtes Wasser liefert, aus dem man durch Verdunstung eine, in kleinen Prismen krystallisirte Säure erhält, zu 1 Procent vom angewandten Catechu. Er hat diese Säure *Pyrocatechusäure* genannt. Sie ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, kann geschmolzen und sublimirt werden, wobei sie aber eine theilweise Zersetzung erleidet. Mit den Oxyd- und Oxydulsalzen von Eisen giebt sie ungefähr dieselben Reactionen, wie die Catechusäure. Sie fällt nicht Silbersalze, aber nach einer Weile scheidet sich metallisches Silber als graues Pulver ab. Mit essigsaurem Bleioxyd giebt sie einen weissen, und mit essigsaurem Kupferoxyd einen olivengrünen Niederschlag. Durch überschüssiges Alkali wird sie zersetzt und braun. Ihre Leichtlöslichkeit in Wasser scheint sie bestimmt von der Catechusäure zu unterscheiden.

Chelidonsäure.

Probst **) hat eine neue Säure beschrieben, welche in Chelidonium majus vorkommt, und welche er *Chelidonsäure* genannt hat. Ihre Bereitungs-Methode ist folgende: Man extrahirt die Wurzeln, Stengel und Blätter der trocknen oder

---

*) Buchn. Repert. 2. R. XVIII, 56.

**) Ann. der Pharmac. XXIX, 116.

scheidung der Basen, womit die Säure in der Pflanze verbunden ist, ein wenig kohlensaures Natron zugesetzt hat. Dann wird Salpetersäure zugemischt, so dass die Flüssigkeit stark sauer schmeckt. Sie wird filtrirt und mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt; der Niederschlag, welcher gelbgrau ist, wird ausgepresst, mit Wasser, dem etwa $\frac{1}{32}$ seines Gewichts Scheidewasser zugesetzt ist, macerirt, abfiltrirt und auf dem Filtrum mit verdünnterer Säure und darauf mit Wasser gewaschen. Dann wird er mit einer Lösung von Schwefelnatrium zersetzt, das Gemisch mit einem Zusatz von Thierkohle aufgekocht, das überschüssige Schwefelnatrium zugleich mit ein wenig Säure zersetzt, die Lösung filtrirt, durch Verdunstung concentrirt und mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, so lange noch ein Niederschlag von Chelidonsäure entsteht. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Aus der Lösung und dem Waschwasser kann durch weitere Verdunstung noch ein wenig Säure erhalten werden. Die Säure wird nun in kochendem Wasser wieder aufgelöst, woraus sie sich beim Erkalten wieder absetzt. Sie hat folgende Eigenschaften: Sie bildet kleine, farblose, stark sauer schmeckende Krystalle, die in der Luft matt werden; sie ist nicht flüchtig, sondern wird bei der trocknen Destillation unter Zurücklassung von Kohle zersetzt. Sie bedarf zu ihrer Lösung 166 Theile Wasser von $+8^0$, beim Kochen nur 26 Theile. Bei $+22^0$ bedarf sie 709 Theile Alkohol von 0,856 specif. Gewicht zur Lösung. Ihre in der Kochhitze gesättigte Lösung

von feinen Krystallen. Eine ihrer ausgezeichnetsten Eigenschaften besteht darin, dass sie das salpetersaure Bleioxyd fällt, auch wenn dieses mit einem ziemlich grossen Überschuss von Säure vermischt ist, wodurch man sie leicht von anderen Säuren, z. B. von Citronensäure, Aepfelsäure, Weinsäure und Phosphorsäure, deren Bleisalze in der Säure aufgelöst zurückgehalten werden, unterscheiden kann. Das Bleisalz ist in concentrirter Salpetersäure löslich, so wie auch in einem Überschuss von salpetersaurem Bleioxyd in der Flüssigkeit, der also bei der Bereitung der Säure vermieden werden muss. Die Säure ist nicht analysirt worden, aber ihre Sättigungscapacität, bestimmt durch die Analyse ihres Silbersalzes, ist 8,96. Ihr Atomgewicht ist dann 1117,61, was einer präsumtiven Zusammensetzung von $C^{10} H^{8} O^{5}$ mit 1114,3 Atomgewicht, oder von $C^{8} H^{32} O^{5}$ mit 1111,2 Atomgewicht entsprechen kann. Sie zersetzt kohlensaure Salze mit starkem Aufbrausen.

Das *Kalisalz* ist leichtlöslich und schiesst in feinen Nadeln an. Das *Natronsalz* schiesst leichter und in grösseren Nadeln an, effloreseirt stark bei der freiwilligen Verdunstung, verwittert in der Luft, und bedarf nach dem Trocknen bei + 100° zu seiner Lösung 15,5 Theile Wasser von + 15°. Das *Ammoniaksalz* sieht wie das Kalisalz aus, krystallisirt aber schwieriger. Das *Barytsalz* ist ein körniger, krystallinischer, schwer löslicher Niederschlag. Das *Strontiansalz* krystallisirt aus einer in der Kochhitze gesättigten Lösung in feinen zusammengewebten Nadeln. Ge-

trocknet bei + 100° bedarf es zu seiner Auflösung 224 Theile Wasser von + 16°. Das *Kalksalz* sieht wie das vorhergehende Salz aus, ist aber ein wenig schwerlöslicher in kaltem und leichtlöslicher in kochendem Wasser. Es ist auch etwas in wasserhaltigem Alkohol löslich. Wird die Lösung des Salzes in Wasser mit Kalkwasser vermischt und gelinde erhitzt, so fällt ein sehr voluminöses basisches Salz nieder. Das *Talkerdesalz* schiesst in Gruppen von Nadeln an, verwittert in der Luft und bedarf nach dem Trocknen bei + 100°, 79 Theile Wasser von + 16° zur Auflösung. Das *Zinkoxydsalz* krystallisirt in Nadeln. Getrocknet bei + 100° bedarf es zu seiner Auflösung 146 Theile Wasser von + 16°. Das *Kupferoxydsalz* schiesst aus einem kochendheissen Gemisch von schwefelsaurem Kupferoxyd und dem Kalisalz beim fortgesetzten Verdunsten in grossen, grasgrünen Prismen an. Es ist schwerlöslich in Wasser. Das Silberoxydsalz fällt in käsigen Flocken nieder, die schwerlöslich sind in Salpetersäure und in Ammoniak. Verträgt + 135°, verpufft aber in höherer Temperatur. Es besteht nach der Analyse aus 43,5 Säure und 56,5 Silberoxyd.

Veratrumsäure.

Merck *) hat in den Samen von Veratrum Sabadilla eine neue Säure entdeckt, die andere Eigenschaften besitzt, wie die bereits von Pelletier und Caventou entdeckte Acide cévadique, welche in die Klasse der flüchtigen fetten Säuren gehört.

Die Veratrumsäure wird auf folgende Weise

---

*) Annal. der Pharmac. XXIX, 188 und 190.

erhalten: Der Sabadillsamen wird mit Alkohol, dem Schwefelsäure zugesetzt worden ist, ausgezogen, die Lösung abfiltrirt und die Schwefelsäure mit Kalkhydrat abgeschieden, wobei veratrumsaurer Kalk in dem Alkohol aufgelöst bleibt. Der Alkohol wird abdestillirt. Die zurückbleibende wässrige Flüssigkeit enthält, nachdem sich daraus Veratrin abgesetzt hat, das Kalksalz der neuen Säure. Sie wird warm mit wenig Schwefelsäure vermischt, von abgesetztem Gyps abfiltrirt und erkalten gelassen, wobei sie krystallisirt. Die Säure wird in Alkohol aufgelöst, die Lösung von zurückgebliebenem Gyps abfiltrirt, in der Kochhitze mit Thierkohle behandelt, filtrirt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei die Säure in 4seitigen Nadeln anschiesst. In der Wärme wird sie, unter Verlust von Wasser, matt weiss, in höherer Temperatur schmilzt sie zu einem farblosen Liquidum, und in noch höherer Temperatur wird sie unverändert und ohne Rückstand sublimirt. Sie ist schwerlöslich in kaltem Wasser, leichter löslich in kochendem. Von Alkohol wird sie aufgelöst, in der Kochhitze bedeutend mehr als in der Kälte. Auch Aether löst sie auf. Ihre Salze mit Alkalien krystallisiren, zerfliessen nicht und lösen sich in Alkohol und Wasser. Ihre Verbindungen mit Bleioxyd und Silberoxyd sind schwerlöslich in kaltem Wasser, sie lösen sich jedoch beide darin und auch in Alkohol auf. Schwefelsäure und Salpetersäure scheinen sie nicht zu zersetzen.

Die Säure ist in Liebig's Laboratorium von Schrötter analysirt worden. Die trockne krystallisirte Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	59,95	18	59,803
Wasserstoff . .	5,49	20	5,424
Sauerstoff . . .	34,56	8	34,773

Durch die Analyse des Silbersalzes zeigte sich, dass dies ist $= (2C^9H^9 + 7O) + \dot{H}$; und dass in dem Silbersalze 1 Atom Ȧg das Wasseratom ersetzt.

Fumarsäure.

Probst *) hat in Glaucium luteum eine Säure gefunden, die in Betreff ihrer Eigenschaften so vollkommen mit der Fumarsäure übereinstimmt, dass sie mit einiger Sicherheit als identisch damit betrachtet werden kann.

Zimmetsäure.

G. Rose **) hat die Krystallform der Zimmetsäure beschrieben. Sie gehört zu dem zwei und eingliedrigen Krystallsystem; sie bildet rhombische Prismen von 79°, die an den stumpfen Seitenkanten schwach, an den scharfen dagegen so stark abgestumpft sind, dass sie dadurch tafelförmig erscheinen; an den Enden sind sie mit einer schiefen Endfläche begrenzt, die auf den Abstumpfungsflächen der scharfen Seitenkanten (den breiten Seitenflächen) gerade und unter einem Winkel von 95° 25′ aufgesetzt sind; ausserdem findet sich noch eine hintere schiefe Endfläche, die mit der hinteren breiten Seitenfläche einen Winkel von 113° 10′ macht, und endlich kleine Abstumpfungsflächen der scharfen Endkanten zwischen der vorderen schiefen Endfläche und den hinteren Seitenflächen. Die Krystalle haben vollkommene Durchgänge, die parallel mit den breiteren Kantenflächen sind.

---

*) Annal. der Pharmac. XXXI, 241.
**) Daselbst, S. 270.

E. Simon*) hat angegeben, dass die Zimmetsäure bei der Destillation mit Schwefelsäure und zweifach-chromsaurem Kali in Bittermandelöl verwandelt wird.

Wird sie dagegen mit der dreifachen Gewichtsmenge Kalkhydrat vermischt und destillirt, so giebt sie ein farbloses, leichtes, flüchtiges Öl, welches viele Ähnlichkeit mit Benzin, auch dieselbe procentische Zusammensetzung wie dieses, aber ganz andere Eigenschaften, und vermuthlich auch ein anderes Atomgewicht hat. Simon nennt es *Cinnamomin*. Es giebt bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure einen Körper, der im Geschmack und Geruch dem Nitrobenzid gleicht und welchen er *Nitrocinnamomid* nennt. Eine vollständig ausgeführte Untersuchung darüber würde von grossem theoretischen Interesse sein.

Herzog**) hat eine Art Monographie der Zimmetsäure geliefert, worin mehrere Verbindungen und Metamorphosen dieser Säure angedeutet, aber nicht genauer untersucht sind. Er führt an: eine Zimmetschwefelsäure, die sich mit Basen verbindet; Verbindungen mit Chlor und Brom, die sich unzersetzt mit Salzbasen verbinden, und eine krystallisirende Verbindung mit Jod. Er hat auch Simon's Cinnamomin dargestellt und gefunden, dass es mit Schwefelsäure eine braune Auflösung hervorbringt und einen weissen Körper abscheidet, der auf der inneren Seite des Glases wie ein weisser Firniss haftet. Das Gemisch riecht anfangs nach Petroleum und darauf nach Bitter-

*) Annal. der Pharmac. XXXI, 271.

**) Archiv der Pharmac. XX, 159.

mandelöl. Das Cinnamomin löste sich in Salpetersäure ohne sichtbare Gasentwickelung; die Lösung wurde durch Wasser getrübt und nach einer Weile schied sich ein öläbnlicher Körper vom Geruch des Bittermandelöls ab. Mit Chlor gab das Cinnamomin einen krystallisirenden farblosen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether löslichen Körper.

Die Zimmetsäure hat nach Herzog's Versuchen Neigung, Salze von mehreren Sättigungsgraden zu bilden. Die Salze mit alkalischer Basis sind leicht löslich in Wasser, die mit den alkalischen Erden in kaltem Wasser schwer und in kochendem leichtlöslich, die mit den Metalloxyden meistentheils in kaltem und kochendem Wasser schwerlöslich. Als Unterscheidungszeichen von benzoësauren Salzen gibt er an, dass Manganoxydulsalze in der Auflösung von zimmetsauren Alkalien einen weissen Niederschlag hervorbringen, der nach einer Weile gelb und krystallinisch wird, während dagegen die benzoësauren Alkalien dadurch nicht gefällt werden. Die Salze von Kali, Natron, Ammoniumoxyd, Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Talkerde schiessen in Krystallen an, die, gleich denen der Säure, zu dem zwei- und eingliedrigen System gehören sollen. Die Salze von Kali, Natron und Kalkerde enthalten 1 Atom Krystallwasser, das Barytsalz enthält 2 Atome Wasser und das Ammoniumoxydsalz ist wasserfrei. Das Manganoxydulsalz ist etwas in kochendem Wasser auflöslich und schiesst aus der Lösung beim Erkalten in gelblichen Krystallen an. Das Bleioxydsalz fällt weiss und krystallinisch körnig nieder; es ist

wasserfrei. Das Silberoxydsalz ist flockig, wasserfrei und in reinem Wasser fast unlöslich. Die Salze von Zink, Eisen, Kobalt, Nickel, Zinn, Wismuth, Uran, Kupfer und Quecksilber geben Niederschläge, die ungefärbt sind oder die Farbe haben, welche den Salzen der Oxyde gewöhnlich angehört. Die Salze von Gold und Platin geben gelbliche Niederschläge, die sich im Sonnenschein schwärzen. Aus weinsaurem Antimonoxyd-Kali fällt zimmetsaures Kali ein schuppig angeschossenes Doppelsalz von zimmetsaurem Antimonoxyd-Kali.

Spiraeasäure.

Löwig *) hat fernere Versuche über die Spiraeasäure mitgetheilt. Im vorigen Jahresberichte, S. 503 wurden Piria's ausführliche Untersuchungen über die aus Salicin, vermittelst saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure künstlich hervorgebrachte Spiraeasäure angeführt, von der Löwig **) mit Dumas erklärt, dass sie mit der aus Spiraea ulmaria erhaltenen identisch sei. Löwig theilte die erste Analyse von dieser Säure im Jahr 1835 mit; dieselbe bestand, nach den damals angestellten Analysen einer Menge ihrer Verbindungen, aus $C^{12} H^{10} O^{5}$. Ich machte im letzten Jahresberichte darauf aufmerksam, dass Löwig 2 Atome Kohlenstoff weniger gefunden habe, wie Piria, in allen Verbindungen die von beiden analysirt worden sind, und dass die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Resultaten bei beiden gleich befriedigend wäre. Diese letztere von Löwig mitgetheilte Un-

*) Poggend. Ann. XLVI. 57.

**) Archiv der Pharmac. XVIII, 277.

tersuchung gleicht der ersteren nun darin, dass die Resultate der Rechnung und der Analyse übereinstimmen; aber gleich wie die Resultate seiner ersten Reihe von Analysen stets mit der der Berechnung nach ungefähr 12 Atomen Kohlenstoff in 1 Atom Spiroylsäure passten, so passen sie in der letzteren Reihe ziemlich nahe mit der Berechnung nach 13 Atomen, was aber noch 1 Atom weniger ist, als Piria gefunden hat. Hiervon macht nur eine Analyse eine Ausnahme, nämlich die des Bleisalzes, bei der 1,32 Procent Kohlenstoff weniger erhalten wurden, als 13 Atomen entspricht. Entweder hat Piria oder Löwig in den angegebenen Zahlenresultaten der Analysen einen Irrthum begangen. Über die Indentität dessen, was analysirt worden ist, dürfte kein Zweifel mehr übrig sein, da die freiwillige Zersetzung des spiraeasauren Kali's, welche von beiden gleich angegeben wird, einerlei Zusammensetzung voraussetzt. In einer Analyse einen Fehler zu begehen und ihn nicht zu entdecken, ist etwas, was Jedem begegnen kann, aber in einer Reihe von Analysen Resultate zu erhalten, die stets mit der Berechnung nach einer unrichtigen Formel übereinstimmen, ist nicht so leicht zu erklären.

Mit Beiseitesetzung der Zahlenresultate enthält Löwig's Arbeit Folgendes: Wird das über frische Blumen von Spiraea ulmaria abdestillirte und mehrere Male über neue Blumen cohobirte Wasser mit einer grösseren Menge Aether, als es auflösen kann, vermischt, so zieht der Aether daraus das flüchtige Öl aus. Wird dann die Aetherlösung abgegossen und mit verdünnter Ka-

aus. Die rückständige Aetherlösung lässt dann nach Verdunstung des Aethers ein flüchtiges Öl zurück, welches den eigenthümlichen Geruch der Blumen in hohem Grade besitzt, nicht sauer ist, und welches weiter unten bei den flüchtigen Ölen erwähnt werden soll.

Das spiraeasaure Kali, übersättigt mit Phosphorsäure und destillirt, giebt die Spiraeasäure, und am Ende, wenn die Masse anfängt fest zu werden, sublimirt eine andere Säure in langen Nadeln, die sich in dem Retortenhalse absetzen. Die Quantität derselben ist gering.

Die Spiraeasäure giebt zwei Chlorverbindungen. Die eine davon, welche Piria's Chlorüre de Salicyle ist, besteht nach Löwig aus $C^{15}H^{10}O^{4}Cl^{2}$; sie besitzt, wie Piria angegeben hat, die Eigenschaft, sich mit Basen zu verbinden. Wird sie aber mit Barytwasser im Überschuss behandelt, dieser Überschuss dann aus der Lösung durch einen Strom von Kohlensäuregas wieder weggenommen, und die gefällte kohlensaure Erde abfiltrirt, so setzt die Flüssigkeit nach einiger Zeit silberglänzende Krystalle ab, die analysirt und zusammengesetzt gefunden wurden aus $\dot{B}a^{4}C^{32}H^{20}O^{20}Cl^{4}$. Nach Löwig kann diess betrachtet werden als:

3 Atom zweifach-kohlensaure Baryterde	$= 3\dot{B}a + 6C + 12O$
1 Atome zweifach-chlorspiraeasaure Baryterde	$= 1\dot{B}a + 26C + 20H + 8O + 4Cl$
	$= 4\dot{B}a + 32C + 20H + 20O + 4Cl.$

Ob diese Ansicht gegründet ist, wäre durch die Zersetzung des Salzes z. B. mit Salzsäure leicht auszumitteln gewesen, wobei dann die Koh-

lensäure unter Brausen weggegangen wäre; aber über einen Versuch der Art wird kein Wort angeführt.

Die erste Chlorverbindung kann aus der Spiraeasäure auf nassem Wege hervorgebracht werden, wenn man die Säure mit kleinen Quantitäten Chlorwasser nach einander mischt. Die Chlorverbindung fällt dabei in weissen Flocken nieder. Werden diese mit Chlorwasser im Überschuss vermischt, so verbinden sie sich mit mehr Chlor, sie werden dabei gelb, roth und schwarz, und die Flüssigkeit wird roth. Die neue Verbindung wird aus dem Wasser auf die Weise abgeschieden, dass man ein wenig Ammoniak zusetzt, welches genau zur Sättigung des freien Chlors hinreicht. Dann wird die Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, worin sich die neue Chlorverbindung auflöst und mit welchem sie dann abgegossen werden kann. Die Aetherlösung setzt beim Verdunsten anfangs ein wenig von der ersten Verbindung in Krystallen ab und lässt nach deren Ausscheidung einen dicken, schwerflüssigen, rothen Körper zurück, der bei + 25° leicht flüssig ist. Er hat einen erstickenden Geruch und reitzt die Augen. Giebt mit Alkalien rothe Verbindungen. Mit Baryt wird eine schwerlösliche Verbindung erhalten, deren Auflösung weinroth ist. Das Salz löst sich leicht in Alkohol und Aether.

Die Analyse der neuen Chlorverbindung wurde als der Formel $C^{15} H^8 O^4 Cl^4$ entsprechend betrachtet, ungeachtet sie in einem Versuch 3,26 und in einem anderen 2,44 Procent Kohlenstoff zu wenig, und $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{8}$ Procent Wasserstoff zu viel gab.

Ausser der von Piria beschriebenen Bromver-

Bindung zu Löwig durch Behandlung derselben mit mehr Brom noch zwei andere erhalten, wovon die eine gebildet wird, wenn man das Brom nicht im Überschuss anwendet. Sie ist fest, gelb, zwischen + 60° und + 70° schmelzbar, sublimirt unter + 100° unverändert in Gestalt einer weissgelben krystallinischen Masse. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und giebt bei deren freiwilliger Verdunstung schöne Krystalle. Besteht aus $C^{15} H^{9} O^{4} Br^{3}$. 9 Atome Wasserstoff sind nicht wahrscheinlich und die Analysen geben ½ bis 1 Procent Kohlenstoff zu wenig. Sie verbindet sich mit 1 Atom Baryt *).

Die andere wird beim Überschuss von Brom erhalten, ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol und Aether, und verbindet sich nicht mit Basen. Die übrigen Eigenschaften sind nicht angegeben und die Zusammensetzung nicht untersucht worden.

---

*) Löwig bemerkt, dass, wenn man die Verbindungen dieser Chlorüre und Bromüre mit Alkalien oder mit Baryt bis zum Schmelzen erhitze, ein Moment eintrete, wo sie schnell glühend und zersetzt würden. Es ist nicht unmöglich, dass diese Verbindungen eine ganz andere Zusammensetzungsart haben, wie die, welche ich im vorigen Jahresberichte, S. 504, angeführt habe, und dass sie aus chloriger Säure und unterchloriger Säure und einem niedrigeren Oxydationsgrade des Spiroyls oder der Spiroylsäure bestehen, z. B. $= C^{14} H^{10} O + \ddot{Cl}$, oder $= C^{14} H^{10} O^{5} + \dot{Cl}$. Die Verbindungen, welche wir von organischen Stoffen mit chloriger Säure (Jahresb. 1840. S. 729) kennen gelernt haben und wovon ich weiter unten mehrere Beispiele anführen werde, geben einer solchen Ansicht einige Stütze.

Die Spiraeasäure löst sich in mässig warmer, etwas verdünnter Salpetersäure ohne Zersetzung auf, und aus der Lösung fällt beim Erkalten Spiraeasalpetersäure in Gestalt einer krystallinischen gelbweissen Masse nieder, die in Alkohol, Aether und concentrirter Salpetersäure löslich ist, unter + 100° schmilzt und beim Erkalten in Nadeln krystallisirt. Sie kann theilweise unverändert destillirt werden, giebt mit Basen detonirende Salze, besteht aus $C^{15} H^{10} O^{5} + \ddot{\ddot{N}}$. Das Barytsalz enthält 1 Atom Basis, aber das Bleisalz 9 (?) Atome Bleioxyd.

In Betreff der anderen Säure aus Spiraea ulmaria, die sublimirt erhalten wird, wenn man spiraeasaures Kali mit Phosphorsäure destillirt, so ist diese farblos, in langen Nadeln angeschossen, ohne besonderen Geruch und Geschmack, schwerlöslich in Wasser. Sie ist weder Benzoësäure noch Hippursäure. Sie enthielt viel Sauerstoff und vielleicht auch Stickstoff.

Die Spiraeasäure ist auch von Ettling*) analysirt worden. Derselbe hat zu seiner Analyse die natürliche, aus den Blumen dargestellte angewandt und dabei dasselbe Resultat, wie Piria, erhalten. Es ist also klar, dass Löwig's Analysen die unrichtigen sind. Ausserdem hat er ebenfalls ein nicht saures, flüssiges Öl und einen festen, campherartigen, in Schuppen krystallisirenden Körper erhalten. Die Spiraeasäure, lange Zeit einer Kälte von — 18° bis — 20° ausgesetzt, schiesst in grossen durchsichtigen Krystallen an,

*) Annal. der Pharmac. XXIX, 309.

die bei gewöhnlichen Lufttemperaturen wieder schmelzen.

Er fand, dass diese Säure mit Kali ein krystallisirendes saures Salz giebt, wenn man das neutrale in heissem Alkohol auflöst und der Lösung freie Säure zumischt. Beim Erkalten schiesst das saure Salz in hellgelben, feinen, langen, glänzenden Nadeln an, die bei + 120° tiefer gelb werden. Wasser zersetzt das Salz und lässt die überschüssige Säure ungelöst zurück. Es besteht aus $\dot{K} + 2C^{14}H^{10}O^{3} + \dot{H}$.

Spiraeasaures Ammoniumoxyd wird durch Übergiessen der Säure mit concentrirtem kaustischem Ammoniak erhalten. Es bildet dann eine feste, gelbe, geschmacklose Masse, die einen schwachen Rosengeruch besitzt, schwer löslich ist in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, sich aber in kochendem Alkohol auflöst und daraus in feinen, durchscheinenden, hellgelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln anschiesst. Die trockne Spiraeasäure absorbirt Ammoniakgas, die Verbindung soll aus 3 Atomen Säure und 2 Atomen Ammoniak bestehen, und 8,832 Procent Ammoniak enthalten. Wird die Säure in der dreifachen Volummenge Alkohol aufgelöst und der Lösung Ammoniak tropfenweise zugesetzt, so erstarrt das Gemisch zu einem Magma von feinen Nadeln, die spiraeasaures Ammoniumoxyd sind. Wird es dann zur völligen Wiederauflösung erhitzt, so schiessen daraus nach einer Weile grössere, goldgelbe, glänzende Prismen an, die hart sind und ein gelbes Pulver geben, wenn man sie im Mörser zerreibt. Sie sind ein anderer Körper, den er *Salicylimid* nennt und welcher aus $C^{42}H^{36}O^{6}N^{4}$ besteht. Er

ist dadurch entstanden, dass 3 Atome Säure durch 2 Atome Ammoniak zersetzt werden, wobei sich 2 Atome von dem neuen Körper und 6 Atome Wasser bilden. Wie es scheint kann er entweder $NH^2 + C^{21} H^{14} O^5$ sein, in welchem Fall er eine Amidverbindung wäre, die wie die Körper dieser Art, mit Alkali freies Ammoniak und ein spiraeasaures Salz, und mit Säuren freie Spiraeasäure und ein Ammoniaksalz giebt, wobei aus 2 Atomen Amid 2 Atome Ammoniaksalz und 3 Atome Spiraeasäure entstehen; oder, wie Ettling, mit Bezug auf den Namen *Imid* anzunehmen scheint, vielleicht $= 1$ At. $NH + C^{14} H^{10} O^2$

1 At. $NH^2 + 2\, C^{14} H^{10} O^2$,

d. h. eine Verbindung von Amid und Imid. In kaltem und kochendem Wasser ist er ganz unlöslich.

Das Bleioxydsalz, gefällt mit basischem essigsaurem Bleioxyd, ist ein gelbes Pulver, es ist wasserfrei und enthält 2 Atome Bleioxyd auf 1 Atom Säure. Dasselbe Salz wird gefällt, wenn man neutrales essigsaures Bleioxyd zu einer Lösung der Säure in wasserhaltigem Alkohol mischt und den Niederschlag mit Alkohol auskocht.

Maulbeerholzsäure.

Bekanntlich fand Klaproth in dem gummiartigen Saft, welcher aus dem Maulbeerbaum im Laufe des Sommers ausschwitzt, ein Kalksalz von einer Pflanzensäure, die er für eigenthümlich hielt und die er *Maulbeerholzsäure* nannte. Diese Säure ist später ganz vernachlässigt worden, weil sie von Tünnermann für Bernsteinsäure erklärt wurde. Landerer *) hat wieder darauf aufmerksam ge-

*) Buchn. Repert. z. R. XVII, 101.

macht. In Griechenland sammelt man diese Ausschwitzung, die man Lacrymae mori nennt. Landerer fand, dass, wenn man sie in ihrer 100fachen Gewichtsmenge kochenden Wassers auflöst und die Lösung mit Chlorbarium vermischt, das Barytsalz der Säure niederfällt, welches darauf mit Schwefelsäure zersetzt werden kann und dann die Säure liefert, welche aus der verdunsteten Lösung in seideglänzenden Nadeln und Blättern krystallisirt, die einen nicht angenehm sauren Geschmack besitzen. Sie ist in ihrer 50fachen Gewichtsmenge kalten Wassers löslich, schmilzt leicht, giebt ein saures Sublimat und lässt ein wenig Kohle zurück. Das Sublimat scheint eine andere Säure zu sein, da es sich schon in 10 bis 12 Theilen Wasser auflöst.

Die Maulbeerholzsäure giebt mit Kali und Natron zerfliessliche Salze. Die Auflösung der Säure in Wasser giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag, der an der Luft dunkler wird, mit Eisenchlorür einen gelbgrünen und mit essigsaurem Bleioxyd einen reichlichen weissen Niederschlag. In Goldchlorid bewirkt sie Reduction des Goldes, unter Entwickelung eines Gases. Die Säure wird durch Schwefelsäure verkohlt und durch Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt. Das unlösliche Salz, welches diese Säure mit Baryt giebt, zeigt, dass sie keine Bernsteinsäure ist.

Anemonsäure.

Löwig *) hat angegeben, dass das Anemon, der flüchtige Stoff, welcher in den über Blumen von Anemone nemorosa abdestillirten Wasser ent-

*) Poggend. Ann. XLVI, 47.

halten ist, beim Kochen mit Barytwasser anfangs rothe Flocken giebt, die sich dann wieder mit gelber Farbe auflösen, und welche ein Barytsalz von einer neuen Säure, der *Anemonsäure,* sind. Wird die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, und der Niederschlag in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so giebt die Flüssigkeit nach der Verdunstung im Wasserbade die neue Säure. Sie krystallisirt nicht, sondern bildet eine spröde, durchscheinende, braune Masse, die zerrieben ein gelbes Pulver giebt, welches bald Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und braun wird. Sie schmilzt bei + 100° zu einem öläbnlichen Liquidum, das bei der trocknen Destillation zersetzt wird. Sie löst sich leicht in Wasser und die Lösung schmeckt sauer. In Alkohol ist sie schwieriger löslich und in Aether unlöslich. Durch die Analyse der trocknen Säure und ihres Bleioxydsalzes wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

Wasserhaltige Säure.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	43,48	7	44,71
Wasserstoff	5,13	10	5,11
Sauerstoff	51,39	6	50,18.

Durch die Analyse des Bleioxydsalzes zeigte es sich, dass sie $= C^7 H^8 O^5 + \dot{H}$ ist. Es kann hier jedoch erinnert werden, dass die Analyse 1,23 Procent Kohlenstoff zu wenig gegeben hat, um zu der Formel zu passen.

Das Kalisalz ist braun, krystallisirt nicht, ist leichtlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Das Ammoniumoxydsalz ebenfalls. Baryt giebt ein schwer lösliches, basisches, braunes Salz und

ein braungelbes, leichter lösliches, neutrales Salz. Die Salze von Silberoxyd, den beiden Oxyden des Quecksilbers und von Bleioxyd geben mit anemonsaurem Alkali voluminöse gelbe Niederschläge. Das Bleisalz enthält 1 Atom Krystallwasser, welches bei + 112° daraus weggeht.

Da Löwig gefunden hat (s. weiter unten), dass das Anemon aus $C^7 H^6 O^4$ besteht, so besteht seine Metamorphose in der Aufnahme der Bestandtheile von 1 Atom Wasser, wodurch $C^7 H^8 O^5$ gebildet wird. Aber auf die Berechnung von diesen Analysen kann kein Vertrauen gesetzt werden.

Vegetabilische Salzbasen. Jodverbindungen derselben.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1838, S. 259, verschiedener Versuche von Pelletier, die vegetabilischen Salzbasen mit Jod zu verbinden, wobei immer bestimmte Verbindungen erhalten wurden, die daselbst beschrieben worden sind, aber wobei es niemals theoretisch klar geworden ist, als was diese betrachtet werden können. Eine directe Verbindung des Jods mit einer Pflanzenbase ist eben so wenig wahrscheinlich, als mit einer anderen Salzbase, und dass sie keine Verbindungen der Pflanzenbasen mit Jodsäure und Jodwasserstoffsäure sind, schienen die Versuche klar darzulegen. Diese Schwierigkeiten scheinen von Bouchardat*) eine befriedigende Erklärung erhalten zu haben. Aus seiner Arbeit ist nur ein summarischer Auszug der Resultate bekannt gemacht worden, und ich werde also wohl in einem anderen Jahresberichte darauf zurückkommen. Inzwischen will ich hier die allgemeinen

*) L'Institut, 1839, No. 303. p. 357.

Resultate anführen. Das Jodammonium kann mit Jod in mehreren Verhältnissen, die bekannt sind, verbunden werden. Die wahrscheinlichste Ansicht von der Natur dieser Salzbasen ist, dass Ammoniak das Alkalische darin ist. Das Jodammonium, welches in den sogenannten jodwasserstoffsauren Salzen dieser Basen enthalten ist, behält seine Eigenschaft, sich mit einer neuen Quantität Jod zu verbinden, und die studirten Verbindungen sind nicht Jod + Pflanzenbase, sondern Jod + jodwasserstoffsaurer Pflanzenbase; der beste Beweis dafür ist; dass sie am leichtesten und sichersten hervorgebracht werden, wenn man z. B. Kaliumbijodür mit der Lösung des Salzes von einer Pflanzenbase vermischt, indem dann durch doppelte Zersetzung die Verbindung mit der letzteren abgeschieden wird. Diese Verbindungen sind für mehrere Basen sehr characteristisch und geben für sie zuverlässige Kennzeichen ab. Sie sind sehr unlöslich in Wasser, und man kann zur Ausfällung der Pflanzenbasen das Kaliumbijodür mit grösserer Zuverlässigkeit, als Eichengerbsäure, anwenden, so wie auch die Base nachher aus dem Niederschlage ausziehen, aber nicht mit Alkali, wobei zum Theil neue Producte entstehen, sondern durch Behandlung mit Wasser und Zink oder Eisen, wobei jedoch lösliche Doppeljodüre entstehen, die oft leicht und regelmässig krystallisirt erhalten werden können und aus welchen Alkali die Pflanzenbase unzerstört abscheidet.

Regnault *) hat einige Untersuchungen mit

*) Annal. der Pharmac. XXIX, 61.

zu folgen scheint, dass das Jodstrychnin aus $2\,\overset{+}{\text{Str}}\text{HJ} + \text{J}$ besteht und das Jodbrucin auf dem ersten Verbindungsgrade ebenfalls, aber auf dem zweiten aus $\overset{+}{\text{Br}}\text{HJ} + 2\,\text{J}$.

Morphin.

Robiquet *) hat bemerkt, dass, wenn Morphin durch Eichengerbsäure nicht gefällt wird, dies von freier Säure in dem Morphinsalz oder von einer anderen Säure in der Eichengerbsäure herrührt, und dass die Fällung durch die geringste Menge von verdünntem Ammoniak, die dem einen oder dem anderen zugesetzt wird, bestimmt wird.

Narkotin.

Regnault **) hat Liebig's Untersuchung über das Atomgewicht des Narkotins zu controliren gesucht. Ich führte im Jahresberichte 1840 an, dass Liebig bei der Analyse des Doppelsalzes von Narkotin mit Platinchlorid 14,69 bis 15,508 Procent Platin darin gefunden habe. Regnault fand 15,81 bis 15,97 Procent Platin, wonach also das Atomgewicht des Narkotins zu 5227, höchstens 5305 ausfällt und es also nicht, wie aus Liebig's Formel folgt, 5645 sein kann. Aber es ist nach diesen Versuchen auch schwerer wie 5127, was aus Regnault's Formel folgt. Es bleibt also immer noch übrig, die Versuche so genau zu machen, dass sie zweimal einigermaassen dasselbe Resultat geben.

Chinin.

Die Zersetzung des Chinins durch Chlor ist von André ***) studirt worden. Er ist zu denselben Producten gekommen, wie Brandes und

*) Journ. de Pharmac. XXV, 82.

**) Annal. der Pharmac. XXIX, 60.

***) Annal. de Ch. et de Phys, LXI, 195.

Leber (Jahresber. 1840, S. 429), aber seine Angaben sind weit weniger bestimmt, wie die der letzteren. Die Angaben unterscheiden sich dadurch, dass André, als er in Wasser, auf dessen Oberfläche Chinin gestreut war, Chlor einleitete, nach Verlauf von einer Stunde einen weissen Niederschlag erhielt, der nach dem Trocknen voluminös, leicht und etwas ins Gelbe sich ziehend ist, sich in kaltem Wasser wenig auflöst, mit Alkohol aber eine Lösung bildet, die bitter schmeckt und Lackmuspapier röthet. Er verbindet sich auch mit Alkali. Von kochendem Wasser wird er verändert und rothbraun. Säuren, auch etwas concentrirte, wirken nicht darauf.

Aus der Flüssigkeit, in welcher sich dieser weisse Niederschlag gebildet hat, fällt bei unvollkommener Neutralisirung mit Natronhydrat eine weisse Substanz nieder, die wie die vorhergehende aussieht, die aber löslicher ist und leichter verwandelt wird. Sie scheint ein wenig unterchlorigsaures Natron zu enthalten. Diese letztere Beobachtung muss eine Untersuchung veranlassen, ob nicht die weisse Substanz Chlor oder chlorige Säure enthält.

Jonas*) hat angegeben, dass schwefelsaures und salzsaures Chinin, beim Schmelzen und Erhitzen bis zu einer gewissen getroffenen Temperatur, unter Entwickelung eines starken Geruchs nach Bittermandelöl schön roth werden. Die rothe Masse, welche nun Brandes's Rusiochin enthält, giebt mit Wasser eine karminfarbene Auflösung, die bitter schmeckt. Mit verdünnter Schwe-

*) Archiv der Pharmac. XVII, 297.

felsäure giebt die rothe Masse eine grüngelbe Lösung, die durch Ammoniak grün wird. Setzt man viel Ammoniak zu, so entsteht ein gelblicher, voluminöser Niederschlag, der allmälig zusammenbackt, grün, harzartig und in Säuren mit grüner Farbe löslich wird. Er ist Brandes's Thalleiochin.

Wird die saure Auflösung des Rusiochins mit kohlensaurem Kali gefällt, so bekommt man einen gelblichen, pulverförmigen Niederschlag, der wenig bitter schmeckt und sich in Säuren auflöst. Wird dieser Niederschlag mit Kalilauge gekocht, so verändert er sich dadurch mit dem Geruch nach Bittermandelöl.

Durch eine noch höhere Temperatur wird das schwefelsaure Chinin von Rusiochin in Melanochin verwandelt, welches nach dem Auslaugen der Masse mit Wasser und Alkohol zurückbleibt. Es ist löslich in Säuren und hat viele Ähnlichkeit mit Sertürner's Chinoidin. Diese interessanten Versuche müssen ein genaues Studium der Metamorphosen dieser Basen veranlassen, die sicher eine reiche Quelle von Entdeckungen werden.

Langlois*) hat zu beweisen gesucht, dass Chinin sich nicht, wie man angenommen hat, mit Kohlensäure verbindet. Wird ein Chininsalz mit kohlensaurem Kali so gefällt, dass von diesem ein kleiner Überschuss hinzukommt, und der Niederschlag gewaschen und getrocknet, so erhält man ein Chinin, das sich in Säuren mit schwachem Brausen auflöst, das aber bei der Behandlung mit starkem Alkohol kohlensaures Kali un-

*) Journ. de Pharmac. XXV, 323.

gelöst zurücklässt und eine Lösung damit giebt, die bei freiwilliger Verdunstung kohlensäurefreies Chinin liefert. Aber dieser Niederschlag kann eine Verbindung von kohlensaurem Chinin mit kohlensaurem Kali sein, die durch Alkohol in Bicarbonat und in Chinin zersetzt wird.

Solanin. Das Solanin, welches durch die Behandlung der Keime von gekeimten Kartoffeln mit Schwefelsäure und Wasser erhalten und durch Ammoniak aus dieser sauren Lösung gefällt und darauf ausgewaschen wird, hat die Eigenschaft mit kochendem Alkohol eine Auflösung zu geben, die nach der Verdunstung des Alkohols das Solanin nicht krystallinisch, sondern vielmehr hornähnlich zurücklässt. Dieses rührt nach Reuling *) von einer fremden Substanz her, die in kaustischem Ammoniak löslich ist und welche aus dem Solanin ausgezogen werden kann, wenn man es nach der Fällung und Abfiltrirung der Flüssigkeit mit verdünntem Ammoniak wäscht, so lange dies gefärbt durchgeht. Das so ausgewaschene Solanin setzt sich aus einer in der Kochhitze gesättigten Lösung in Alkohol beim langsamen Erkalten in farblosen, feinen Krystallen ab, die aus perlmutterglänzenden, platt gedrückten Nadeln bestehen.

Thein. Blasius **) hat die Krystallform des salzsauren Theïns (Jahresb. 1840, S. 551) bestimmt. Sie gehört zu dem hemiprismatischen System und gleicht theils der des Epidots, theils der von

---

*) Annal. der Pharmacie, XXX, 225.

**) Daselbst, XXIX, 171.

einigen Varietäten des Spaths. In Betreff der Einzelheiten verweise ich auf die Abhandlung.

Belladonnin.

Lübekind*) will aus den Belladonna-Blättern eine eigenthümliche veget. Salzbase dargestellt haben, dieselbe die schon früher Brandes beobachtet zu haben glaubte. Allein Alles, was er über Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung dieses angeblichen Belladonnins sagt, ist von der Art, dass man mit Sicherheit vermuthen kann, diese ganze Untersuchung beruhe entweder auf den gröbsten Irrthümern oder auf einer Mystification. Ich halte es daher nicht für der Mühe werth, etwas Näheres darüber anzuführen.

Cicutin.

Polex**) hat angegeben, dass aus den frischen Wurzeln von Cicuta virosa eine flüchtige Pflanzenbase abgeschieden werden kann, auf folgende Weise: Die Wurzeln werden auf einem Reibeisen zerrieben, der Brei mit Wasser vermischt und stark ausgepresst, darauf wieder mit Wasser und ein wenig Schwefelsäure zu einem Brei angerührt, dieser 12 Stunden lang macerirt, aufs Neue ausgepresst und derselben Behandlung noch ein Mal unterworfen. Die drei Flüssigkeiten werden vermischt, klären gelassen, dann filtrirt, bis auf ein geringeres Volum verdunstet und nun mit kaustischem Kali destillirt, wobei so viel kaustisches Kali zugesetzt wird, dass die Flüssigkeit alkalisch ist. Sobald das überdestillirende nicht mehr alkalisch reagirt, wird die Operation unterbrochen. Das Destillat ist eine Lösung von Cicutin in Wasser, auf welcher gelb-

*) Archiv der Pharmac. XVIII, 75.

**) Daselbst, XVIII, 174.

liche Häute von abgeschiedenem Cicutin schwimmen. Es besitzt den eignen, unangenehmen Geruch der Cicuta im hohen Grade. Aus dem ausgepressten und durch Aufkochen von Albumin befreiten Saft der frischen Pflanze hat Wittstein *) durch Destillation mit Kalihydrat ein fast gleiches Resultat erhalten. Keiner hat jedoch die Eigenschaften der flüchtigen Pflanzenbase genau untersucht.

Chaerophyllin. Polstorf **) hat zerstossene Samen von Chaerophyllum bulbosum mit Wasser und Kalihydrat destillirt, das Destillat mit Schwefelsäure gesättigt, verdunstet, und den braunen Rückstand mit einem Gemisch von Alkohol und Äther behandelt. Die erhaltene Lösung liess beim Verdunsten ein Salz in irisirenden Blättern zurück, welches sich beim Schmelzen verkohlte, mit Kalihydrat einen starken Geruch nach dieser Pflanze entwickelte, und welches ein schwefelsaures Salz von einer flüchtigen Pflanzenbase, die *Chaerophyllin* genannt werden könnte, gewesen zu sein scheint.

Chelerythrin und Chelidonin. Probst ***) dessen Entdeckung der Chelidonsäure ich bereits schon angeführt habe, hat zwei Pflanzenbasen beschrieben, welche er in Chelidonium majus oder dem gewöhnlichen Schöllkraut, ausgezeichnet durch die scharfe rothgelbe Milch, die aus seinen abgebrochenen Stengeln hervorquillt, gefunden hat. Diese beiden Basen, welche schon im vorigen Jahresberichte, (S. 435)

---

*) Buchner's Repert. XVIII, 19.

**) Archiv der Pharmacie, XVIII, 196.

***) Annal. der Pharmac. XXIX. 120.

im Vorbeigehen angeführt wurden, und welche auch von Polex (Das. S. 433) beobachtet worden sind, haben die Namen *Chelidonin* und *Chelerythrin* (dieselbe welche Polex Pyrrhopin genannt hat) erhalten.

Das *Chelerythrin* wird erhalten, wenn man, nachdem die Chelidonsäure auf die S. 301 angeführte Weise aus der Wurzel und den Theilen der Pflanze mit alkalischem Wasser ausgezogen worden ist, den Rückstand mit Wasser, dem Schwefelsäure zugesetzt worden ist, behandelt, wobei die Basen aufgelöst werden, welche man dann aus der filtrirten Flüssigkeit mit kaustischem Ammoniak, im bedeutenden Überschuss zugesetzt, ausfällt. Kohlensaures Alkali kann dazu nicht angewandt werden, weil dann der Niederschlag nicht niedersinkt. Der Niederschlag ist braun. Er wird mit Wasser gewaschen, wohl ausgepresst, noch feucht in Alkohol, dem ein wenig Schwefelsäure zugesetzt worden ist, aufgelöst, die Alkohollösung vom Ungelösten abfiltrirt, mit wenig Wasser vermischt und der Alkohol daraus abdestillirt. Die rückständige wässrige Lösung der schwefelsauren Salze von beiden Basen wird mit kaustischem Ammoniak gefällt, der Niederschlag gewaschen, ausgepresst und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Dann reibt man ihn zu Pulver, und behandelt dieses mit Aether. Der Aether zieht daraus das Chelerythrin und etwas Chelidonin, und lässt das letztere in unreinem Zustande zurück. Nach Verdunstung des Aethers bleibt eine grünliche Masse zurück, die wie Terpenthin aussieht. Man behandelt sie mit Wasser und der möglichst kleinsten Menge Salz-

säure, die gerade hinreicht, das Chelerythrin zu sättigen, wobei eine harzartige Substanz ungelöst bleibt. Die hochrothe Lösung wird zur Trockne verdunstet, und das zurückgebliebene Salz noch ein Mal mit Aether behandelt, um das darin unlösliche Salz von ein wenig harzartiger Substanz zu befreien. Dann wird das Salz in der möglichst kleinsten Menge Wasser aufgelöst, wobei farbloses salzsaures Chelerythrin aufgenommen wird. Die Lösung wird wieder eingetrocknet und mit wenigem Wasser behandelt und dieses so oft wiederholt, als bei der Wiederauflösung noch salzsaures Chelidonin zurückbleibt. Nach Abscheidung desselben wird die Base mit Ammoniak gefällt, gewaschen, getrocknet und wieder in Aether gelöst, der es dann bei der freiwilligen Verdunstung wieder absetzt. Ein Beweis der Reinheit ist, dass die Lösung in Salzsäure nach der Ausfällung mit Ammoniak ungefärbt und wasserklar wird.

Das Chelerythrin wird aus seinen Salzen durch kaustisches Ammoniak in Gestalt von grauweissen, käsigen Flocken gefällt. Nach dem Trocknen lässt es sich leicht zu Pulver reiben, dessen Staub Schnupfen und Niesen erregt. Es schmilzt bei $+ 65^0$ wie ein Harz, ist unlöslich in Wasser, löslich in wasserfreiem Alkohol. Die Lösung ist gelblich und hat einen brennenden, scharfen Geschmack. Der freiwilligen Verdunstung überlassen, setzt sie die Base in warzenförmigen Krystallgruppen ab. Der Aether lässt sie in terpenthinähnlichem Zustande zurück, worin sie sich lange weich erhält, aber am Ende erhärtet sie zu einer glänzenden, spröden Masse. Mit Säuren

verbindet sich das Chelerythrin zu tief orangerothen Salzen, die grösstentheils mit dieser Farbe in Wasser löslich sind. Daher der Name der Base von ἐρυθρος, roth. Die Lösung derselben besitzt einen brennend scharfen Geschmack, sie sind scharfe narkotische Gifte.

Das *schwefelsaure* Salz wird durch Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure und Verdunstung der Lösung in gelinder Wärme erhalten. Ein Überschuss von Säure kann mit Aether ausgezogen werden. Das Salz löst sich in Alkohol und kann daraus, wiewohl schwierig, bei der freiwilligen Verdunstung krystallisirt erhalten werden. Es verändert sich nicht in der Luft, schmilzt wie Wachs und erleidet dabei keine Veränderung. Es ist leichtlöslich in Wasser und schwerlöslich in wasserfreiem Alkohol.

Das *phosphorsaure* Salz verhält sich wie das vorhergehende, aber es krystallisirt leichter. Das *salzsaure* Salz ebenfalls. Es kann aus seiner Lösung in Wasser mit freier Salzsäure ausgefällt werden. Das *essigsaure* Salz wird nicht bei der Verdunstung bis zur Trockne zersetzt, ist leichtlöslich in Wasser und Alkohol. Das *chelidonsaure* ebenfalls. Das Chelerythrin wird durch *Eichengerbsäure* gefällt, der Niederschlag ist löslich in Alkohol.

Das *Chelidonin* wird erhalten, wenn der mit Aether von Chelerythrin befreite Niederschlag der Basen mit ein wenig verdünnter Schwefelsäure behandelt wird, die es auszieht. Durch Vermischung der Lösung mit ihrem doppelten Volum concentrirter Salzsäure wird daraus salzsaures Chelidonin gefällt, welches in einer Flüssigkeit

unlöslich ist, die einen Überschuss von Salzsäure enthält. Nach dem Waschen wird es wieder in ein wenig verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Der Niederschlag wird nun mit kaustischem Ammoniak übergossen und damit digerirt, um fremde Farbstoffe auszuziehen, darauf in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und aus dieser Lösung mit kaustischem Ammoniak ausgefällt. Der Niederschlag wird in starkem Alkohol aufgelöst, der es dann bei der freiwilligen Verdunstung in regelmässigen Krystallen absetzt. Es ist jedoch ziemlich schwerlöslich in Alkohol, so dass es besser ist, dem Alkohol ein wenig Essigsäure zuzusetzen, oder dasselbe in Essigsäure aufzulösen und die Lösung zu verdunsten. Das Chelidonin setzt sich dann in schönen und regelmässigen Krystallen ab, die keine Essigsäure enthalten; aus der Mutterlauge, die essigsaures Chelidonin enthält, kann der Rest mit Ammoniak ausgefällt werden.

Das Chelidonin krystallisirt in farblosen, glasglänzenden, tafelförmigen Krystallen. Aus den Salzen wird es durch Alkali in voluminösen käsigen Flocken gefällt, die allmälig zu einem krystallinischen Pulver zusammengehen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; schmilzt in der Wärme wie Wachs, giebt mit Säuren farblose, bittere, nicht giftige, Lackmus röthende Salze. Es verliert die schwächeren Säuren leicht und bei der Behandlung mit thierischer Kohle schlägt sich eine gewisse Portion auf diese nieder und lässt die Säure zurück.

Das *schwefelsaure* Salz krystallisirt aus Alkohol, aber schwierig und wird grösstentheils gum-

mählich. Schmilzt zwischen + 50° und + 60° und wird klebrig. Ist leichtlöslich in Wasser und Alkohol. Das *phosphorsäure* Salz verhält sich dem vorhergehenden ähnlich, ist aber leichter krystallisirt zu erhalten. Das *salpetersaure* Salz ist schwer löslich und bildet leicht grosse Krystalle; es kann mit Salpetersäure aus der Lösung seiner leichter löslichen Salze ausgefällt werden. Das *salzsaure* Salz setzt sich als eine Kruste von feinen Krystallnadeln ab, ist schwerlöslich und bedarf 32,5 Theile Wasser von + 18° zur Auflösung. Das *essigsaure* Salz wird bei der Verdunstung in der Wärme zersetzt, aber es trocknet freiwillig zu einer gummiähnlichen Masse ein. Das neutrale Salz wird nur durch doppelte Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit essigsauren Baryt erhalten.

Diese Basen sind noch nicht analysirt worden. Ihre Menge im Schöllkraut ist nicht gross.

Glaucin.

Probst *) hat die Pflanzenchemie mit noch zwei neuen Pflanzenbasen bereichert, aus einer Pflanze, die zu derselben natürlichen Pflanzenfamilie, den Papaveraceen, gehört, nämlich Glaucium luteum, Linne's Chelidonium Glaucium. Diese Basen sind *Glaucin* und *Glaucopicrin* genannt worden.

Das *Glaucin* wird aus der einjährigen Pflanze, von der man die Wurzel und Blumen entfernt hat, auf folgende Weise dargestellt: Sie wird zerstampft, mit Essigsäure vermischt, der Saft ausgepresst, bis zur Coagulirung des Albumins erhitzt, dann mit einer Lösung von essigsaurem

*) Annal. der Pharmac. XXXI, 241.

Bleioxyd gefällt, wodurch fumarsaures Bleioxyd niederfällt, das abfiltrirt wird. Die Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff von überschüssigem Bleioxyd befreit, filtrirt, mit Ammoniak neutralisirt, das im geringen Überschuss zugesetzt werden kann, mit Galläpfelinfusion ausgefällt, der Niederschlag abgeschieden, ausgepresst, noch feucht mit Kalkhydrat und Alkohol vermischt, wobei basische eichengerbsaure Kalkerde zurückbleibt und das Glaucin mit ein wenig freier Kalkerde aufgelöst wird, welche letztere durch Kohlensäure ausgefällt wird. Der Alkohol wird im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, die zurückgebliebene gefärbte Masse mit ein wenig Wasser vermischt, worin sich eine kleine Portion Glaucin und eine braune Substanz auflöst; das Glaucin aber bleibt grösstentheils farblos zurück. Aus der braunen Flüssigkeit kann das Glaucin unter Beihülfe von thierischer Kohle nicht farblos erhalten werden, weil es sich damit verbindet; sondern man verdünnt sie mit Wasser, fällt aus der Lösung den Farbstoff mit Bleiessig, bis sie farblos geworden ist, filtrirt, fällt das Blei durch Schwefelwasserstoff aus, erhitzt das Gemisch, filtrirt den Niederschlag ab, verdunstet die Flüssigkeit bis zur grösseren Concentration und vermischt sie mit Ammoniak, wodurch das Glaucin abgeschieden wird.

Das Glaucin ist bis zu einem gewissen Grade in reinen Wasser löslich und setzt sich aus dieser Lösung bei der freiwilligen Verdunstung in Gestalt einer weissen Rinde ab, die aus zusammengewachsenen, perlmutterglänzenden Krystallschuppen besteht. Sein Geschmack ist brennend

und scharf. Es schmilzt unter + 100° zu einem Öl, und zersetzt sich in höherer Temperatur. Geröthetes Lackmuspapier wird davon blau. In kochendem Wasser löst es sich viel mehr als in kaltem. Es löst sich wenig in Wasser, welches ein Salz in einiger Menge aufgelöst enthält. Von Alkohol und Aether wird es leicht aufgelöst. Die Aetherlösung lässt es nach der Verdunstung in Gestalt eines Öls oder terpenthinähnlich zurück. Zuletzt wird eine weisse, harzähnliche Masse daraus, die in Fäden gezogen werden kann und ein seideglänzendes Ansehen hat und später erhärtet. Wird das Glaucin aus der Lösung seiner Salze mit Ammoniak gefällt, so bildet es eine weisse käsige Masse, die bald zusammenbackt, sich in Fäden ziehen lässt, nach einiger Zeit braun und hart wird und dann wie Jalappenharz aussieht. Im Allgemeinen scheint es bei der Behandlung leicht verändert und braun zu werden, wobei sich ein brauner Körper bildet, der sich in Säuren mit brauner Farbe löst und daraus durch Alkali gefällt wird. Selbst das trockne Glaucin fängt in Sonnenlicht an sich zu färben. Das Glaucin verbindet sich mit Säuren, aber es hat eine grosse Neigung, dabei auf Kosten der Luft metamorphosirt zu werden. Wird das Glaucin in überflüssiger Schwefelsäure aufgelöst und erhitzt, bis die Säure zu rauchen anfängt, so färbt sich die Flüssigkeit, ohne dass sich etwas Gasförmiges entwickelt, röthlichblau in der Oberfläche, und wird sie nun umgeschüttelt, so dass sie auf mehreren Punkten von der Luft berührt wird, so wird das Glaucin am Ende ganz zerstört. Wird dann die Flüssigkeit mit Wasser

als in der Kälte. Aus der Lösung in Wasser setzt es sich bei der freiwilligen Verdunstung in Gestalt einer gummiähnlichen Haut ab, die allmälig krystallinisch wird und niederfällt. Von Thierkohle wird es aus seinen Auflösungen gefällt. Es giebt mit Säuren krystallisirende Salze, die äusserst bitter und Ekel erregend schmecken. Von concentrirter Schwefelsäure wird es aufgelöst; es zersetzt die Säure nicht, wenn es damit erhitzt wird, bis die Säure zu rauchen anfängt, aber die Lösung wird grasgrün und setzt allmälig grüne, zähe, elastische, kautschuckähnliche Häutchen ab, die in Säuren und in Ammoniak unlöslich sind. Diese Zersetzung geschieht auch, wiewohl langsamer, im Wasserbade.

Schwefelsaures und *phosphorsaures Glaucopicrin* werden durch Sättigung der Säuren krystallisirt erhalten. *Salzsaures Glaucopicrin* schiesst in glasglänzenden, luftbeständigen Tafeln und Prismen an. Wird es gefärbt erhalten, so kann der Farbstoff mit Aether ausgezogen werden.

Das Chelerythrin kommt ebenfalls in dieser Wurzel vor. Probst hat dessen Darstellung daraus beschrieben. Es giebt bei der Behandlung mit Säuren ein Zersetzungsproduct, welches er *Glaucotin* genannt hat. Dieses wird durch Alkali blau gefällt, verbindet sich mit Säuren und wird spinatgrün.

Indifferente Pflanzenstoffe. Rohrzucker, Verbindungen desselben mit Basen.

Im vorigen Jahresberichte, S. 445, erwähnte ich Peligot's Untersuchung des Zuckerbaryts, zufolge welcher er aus $\dot{Ba}C^6H^{10}O^5 + \dot{H}C^6H^{10}O^5$ besteht und bei + 200° das Wasseratom nicht verliert. Liebig *) hat diese Analyse für un-

*) Annal. der Pharmac. XXX, 82.

richtig erklärt und glaubt, dass Peligot bei dieser Analyse die Kohlensäure ganz ausser Acht gelassen habe, welche nach der Verbrennung des Zuckers mit der Baryterde verbunden zurückbleibt. Er hat auch, um die Richtigkeit dieses Umstandes zu beweisen, einen von Peligot selbst bereiteten Zuckerbaryt unter seiner Leitung von Stein analysiren lassen, der zur Verbrennung des Zuckers chromsaures Bleioxyd anwandte. Folgendes ist das Resultat von Stein's Analyse, verglichen mit Peligot's Resultat, corrigirt durch Hinzufügung des einen Atoms Kohlensäure, welches von der Baryterde zurückgehalten betrachtet wurde.

	Stein		Peligot	Atom	Berechnet
Kohlenstoff	31,080	31,36	30,655	12	30,585
Wasserstoff	4,446	4,42	4,400	20	4,128
Sauerstoff	33,440	33,18	33,925	10	33,617
Baryt	31,034	31,03	31,000	1	31,670

$= \mathrm{Ba} + 2\mathrm{C}^6\mathrm{H}^{10}\mathrm{O}^5$. Es wäre bemerkenswerth, wenn ein so gewandter Chemiker, wie Peligot, einen solchen Fehler begangen hätte.

Ein anderer Mangel an Zuverlässigkeit in Peligot's analytischen Angaben ist von Mulder *) angemerkt worden. Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 443, in der Note an, dass Peligot zur Widerlegung der Einwürfe, welche ich gegen seine theoretischen Ansichten von der Zusammensetzung des Zuckers gemacht habe, sowohl seine früherhin publicirten Versuche über das Zuckerbleioxyd als auch meine damit übereinstimmenden Versuche für fehlerhaft erklärt

*) Bulletin des Sc. ph. et Nat. en Neerlande, I, 299.

habe in Betreff der Temperatur, wobei die Bleiverbindung Wasser abgiebt, und dass dieses nicht erst über + 130° geschehe, sondern schon bei + 100°. Als Mulder den Versuch wiederholte, zeigte es sich, dass das Wasser nicht eher entwickelt wurde, als bis die Temperatur auf + 141° gestiegen war, und bei + 150° war schon alles Wasser fort.

Zucker mit Borax.

Stürenburg *) hat gezeigt, dass Borax sich chemisch mit Zucker verbindet. Er löste Borax und Zucker zusammen in Wasser auf und verdunstete diese Lösung bis zur Syrupconsistenz. Nach einigen Tagen war der Borax angeschossen. Der übrig gebliebene Syrup gab keine Krystalle mehr. Ein Alkohol, der so viel Wasser enthält, dass er keinen Zuckersyrup fällt, schied bei der Vermischung mit dem Syrup eine zähe, schwerflüssige Masse ab, und nahm ein wenig Zucker auf. Diese Masse wurde aus $\dot{Na}\,\ddot{Bo}^2 + 6\,C^6 H^{10} O^5$ bestehend gefunden. Wurden krystallisirter Borax und Zucker in diesem Verhältniss abgewogen, in Wasser aufgelöst und die Lösung zur Trockne verdunstet, so hatte die Masse so viel an Gewicht verloren, als 5 Atomen Wasser entspricht, was die Hälfte von dem Krystallwasser des Borax ausmacht.

Zucker mit Salzsäure.

Stein **) hat gezeigt, dass in einer Lösung von Rohrzucker in sehr verdünnter Salzsäure, wenn sie in ein Wasserbad gestellt wird, eine braune flockige Substanz entsteht, die sich jedoch sehr langsam vermehrt, so dass sie nach

---

*) Archiv der Pharmacie, XVIII, 279.

**) Annal. der Pharmac. XXX. 83.

mehreren Stunden noch sehr unbedeutend ist. Wird diese abfiltrirt und die klare Flüssigkeit gekocht, so fällt eine schwarze Masse in reichlicher Menge nieder, die nach dem Trocknen schwarzblau ist und glänzende Flitter enthält. Sie ist etwas löslich in Wasser, so wie auch in kaustischem Kali, aber am besten in Ammoniak, wiewohl auch dieses nicht alles auflöst. Sie wurde von Stein analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	64,461	64,711	24	64,44
Wasserstoff	4,590	4,722	16	4,46
Sauerstoff	31,260	30,592	9	31,20.

Mulder hat mir einige Resultate aus einer grösseren Arbeit über die schwarzen, elektronegativen Körper mitgetheilt, welche auf verschiedene Weise hervorgebracht werden, sowohl durch Reagentien als auch durch Fäulniss. Aus dieser Arbeit, die von grosser Wichtigkeit zu werden verspricht und von der ich nach ihrer Vollendung vollständig berichten zu können hoffe, will ich hier nur das anführen, was den schwarzen Körper aus Zucker anbetrifft. Mulder's Analyse stimmt völlig mit der von Stein überein, aber er nimmt die Formel $C^{40} H^{30} O^{15}$ an. Der Theil der schwarzen Masse, welcher durch Alkali ausgezogen und dann durch Säuren wieder abgeschieden wird, hat in dieser Form, getrocknet bei $+ 140^0$, die Zusammensetzung $= C^{40} H^{24} O^{12}$ und also 3 Atome Wasser verloren. Das in Alkali ungelöste hat noch dieselbe Zusammensetzung, wie vorher. Schwefelsäure giebt ganz denselben

Körper, und Malaguti's Analyse hat sich bei Mulder's Versuchen nicht bestätigt.

Derselbe hat auch interessante Verbindungen dieser Körper mit Salpetersäure und mit chloriger Säure gefunden.

Zucker mit Kälberlab.

Fremy *) hat gefunden, dass eine Zuckerlösung, mit Kälberlab in eine Temperatur von + 40° gestellt, allmälig in Mannazucker, Dextrin und zuletzt in Milchsäure verwandelt wird, ohne dass sich Fäulniss einstellt. Er hat mir eine bedeutende Portion schneeweisser milchsaurer Kalkerde, die aus dieser Säure bereitet worden war, zugesandt. Ich liess im verflossenen Sommer ein Glas, welches eine Zuckerlösung und ein Stück Ochsenblase enthielt, mit Papier lose bedeckt bei gewöhnlicher Lufttemperatur drei Monate lang stehen, und ein anderes Gefäss, welches dasselbe enthielt, mit einem Gasentwickelungsrohr, welches mit einem Quecksilberapparat in Verbindung gesetzt war. In dem offenen Gefäss war der Zucker grösstentheils verschwunden, die Flüssigkeit schmeckte nicht sauer und hinterliess beim Verdunsten einen geringen Rückstand, aus dem mit kochendem Alkohol viel Mannazucker abgeschieden werden konnte. Der verschlossene Apparat hatte viel Kohlensäuregas gegeben, welches von Zeit zu Zeit von Kalihydrat ohne Rückstand aufgesogen wurde. Die Flüssigkeit war noch süss, aber der Zucker hatte das Vermögen zu krystallisiren verloren und war in Syrup übergegangen, der, lange Zeit einer Temperatur von + 40° bis + 50° ausgesetzt, zuletzt bräunlich wurde.

*) Annal. der Pharmac. XXXI, 188.

Traubenzucker.

Auf Veranlassung der Bemerkungen, welche ich im Jahresberichte 1837, S. 212, über Brunner's Ansicht von der Zusammensetzung des Traubenzuckers gemacht habe, hat dieser Chemiker *) seine Versuche über die Zusammensetzung der Kochsalzverbindung wiederholt und gefunden, dass sie, wenn man sie bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Male umkrystallisirt, am Ende so rein erhalten wird, dass sie nach dem Trocknen bei + 110° 13,925 Procent Kochsalz enthält, entsprechend der Formel $NaCl + 4C^6H^{12}O^6$, die aber wiederum in Widerspruch mit Peligot's und Erdmann's Angaben (Jahresb. 1840, S. 450) ist, zufolge welcher diese Verbindung 2 Atome Wasser bei + 100° enthält und 13,3 Procent Kochsalz giebt. Beide Versuche können jedoch richtig, aber die Trockungs-Temperatur unrichtig angegeben worden sein, weil Erdmann fand, dass sie bei + 144° ihren Wassergehalt verloren hatte, und bei höheren Temperaturen anfing, gelb zu werden.

Traubenzucker mit braunem Bleioxyd.

Stürenburg **) hat auf Wöhler's Veranlassung das Verhalten des Bleisuperoxyds zu Traubenzucker untersucht. Der Zucker wird dadurch gänzlich zerstört. Bringt man Bleisuperoxyd mit Wasser zum Kochen und setzt Traubenzucker allmälig in kleinen Portionen zu, so wird Kohlensäuregas unter Aufbrausen entwickelt. Fährt man mit dem Zusetzen des Zuckers fort, bis das Bleioxyd seine Farbe in weiss umgeändert hat, so erhält man reines kohlensaures Bleioxyd und in

*) Annal. der Pharmac. XXXI, 195.

**) Daselbst, XXIX, 294.

der Lösung ameisensaures Bleioxyd. Dabei wird ausserdem nichts anderes gebildet, als Wasser. Das Folgende zeigt, was gebildet wird:

2 Atome Formylsäure . .	=	4C	+ 4H	+ 6O
2 Atome Kohlensäure . .	=	2C		+ 4O
4 Atome Wasser . . .	=		+ 8H	+ 4O
	=	6C	+ 12H	+ 14O,
wovon 8 Atome Sauerstoff aus $\dot{Pb}$ abgehen	=			8O
bleibt 1 Atom Traubenzucker	=	6C	+ 12H	+ 6O.

Dieses Verhalten ist zur Darstellung der Ameisensäure anwendbar. Der Rohrzucker wird ähnlich, aber schwieriger zersetzt. Durch Mangansuperoxyd und Wasser geschieht keine Metamorphose des Zuckers.

Amyloid. Schleiden [1]) und Vogel haben eine eigne, mit der Stärke verwandte Substanz beschrieben, die sie *Amyloid* nennen. Sie ist in den Samen von Schotia latifolia und speciosa, Hymenaea courbaril, Alcunna urens und Tamarindus indica enthalten. Diese Pflanzen haben grosse Samen, die kein Albumin enthalten und beinahe ganz und gar mit der Cotyledonen-Masse erfüllt sind, welche mit Ausnahme der Epidermis und einiger Gefässe, aus Zellen besteht, welche Luft und einen eigenen, durch Jod gelb werdenden Schleim enthalten. Das Gewebe selbst besteht aus Amyloid und wird durch Jod blau.

Wird es lange mit Wasser gekocht, so erhält man eine dicke Flüssigkeit, die wie Kleister aussieht, die aber nicht, so concentrirt sie auch sein mag, wie Stärkelösung erstarrt; dabei bleibt viel

1) Poggend. Ann. XLVI, 327.

ungelöst. Das Gewebe besteht vor dem Kochen aus 3 Schichten, die sich unter dem Microscop unterscheiden lassen; nach dem Kochen findet man, dass die mittlere sich aufgelösst hat und die beiden andern noch übrig geblieben sind. Sie werden noch blau durch Jod. Der aufgelöste Theil wird durch Jod rothgelb und gefällt. Wird aber Jodtinctur damit vermischt, so fällt eine schön blaue, gelatinöse Masse nieder, die von reinem Wasser mit goldgelber Farbe vollkommen wieder aufgelöst wird. Wird die Lösung erst mit Alkohol gefällt, so bekommt man eine ungefärbte Gallert, die darauf durch Jod nicht gefärbt wird. Wie die mit Alkohol gefällte Lösung sich zu Jod verhält, ist nicht angegeben. Es ist möglich, dass die Gallert ein anderer Körper ist, wie der durch Jod sich färbende. Das Amyloid-Gewebe wird von verdünntem kaustischen Alkali aufgelöst, Säuren und Jod fällen, wenn sie vermischt hinzugesetzt werden, aus dieser Lösung eine blaue Gallert, die sich in Wasser mit goldgelber Farbe auflöst und dann durch Säuren nicht blau wird. Gegen verdünnte Schwefelsäure verhält sich das Amyloid ebenso. Von concentrirter Schwefelsäure wird es schnell aufgelöst und aus dieser Lösung durch Jod braun gefällt. Diese Reactionen zeigen, dass hier etwas ist, was genauer untersucht zu werden verdient, wenn sie auch nicht als Beweis genommen werden können, dass das erwähnte Gewebe aus einen einzigen, stärkefreien Körper bestehe; es besteht vielleicht aus mehreren Bestandtheilen, von denen Stärke einer sein kann.

Pflanzenschleim aus weissen Rüben.

Braconnot*) hat eine Substanz beschrieben,

*) Journ. de Ch. Med. V. pag. 166.

die bei der Zuckerfabrication aus weissen Rüben erhalten war. Diese Rüben hatten erst durch Frost gelitten und dann während des Winters eine Veränderung erfahren. Jene Substanz setzte sich theils auf dem Boden von Dumont's Filtrum ab, theils in den Rinnen unter den Zapfen. Sie ist gelatinös und trocknet zu einer harten fast farblosen Masse ein, die schwierig zu pulverisiren ist und in Wasser gelegt, zu einer durchscheinenden, wenig leimenden Gelée wieder aufquillt. Sie enthält keinen Stickstoff, ist völlig neutral, in Salzsäure löslich und daraus durch Alkali in weissen Flocken fällbar. Durch Kochen mit Ammoniak wird sie in Wasser löslich und sie behält dann nach der Wiederabscheidung des Ammoniaks diese Löslichkeit. Er hat sie mit Cerasin verglichen, von dem sie sich jedoch dadurch unterscheidet, dass sie mit Salpetersäure keine Schleimsäure giebt.

Pectin.

Poumarède*) hat angegeben, dass das Pectin, welches in fleischigen Wurzeln und Früchten enthalten ist, das Gewebe ausmache, woraus in diesen Früchten und Wurzeln die Zellen gebildet sind.

Schleimige Substanz der Fucineen.

Über die schleimige Substanz in den Fucineen sind von Sam. Brown**) einige Versuche angestellt worden. Er fand, dass der Stoff, welcher aus seiner Lösung in Wasser gefällt wird, diesen Schleim, chemisch mit dem Niederschlage verbunden, mitführt, z. B. wenn die Lösung mit Blutlaugensalz vermischt und dann schwefelsaures Zinkoxyd eingetropft wird, oder wenn man die mit einem Schwefelalkali vermischte Lösung mit

*) Comptes Rend. 1839. 2 Ser. pag. 660.

**) Edinb. Phil. Journ. XXVI. pag. 409.

salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so geht er mit dem Cyanzink oder dem Schwefelsilber in Verbindung; eine Eigenschaft, die er auch bei dem Schleim der Malva fand. Wird der Schleim mit Borax vermischt und das Gemisch freiwillig eintrocknen gelassen, so haftet dasselbe so fest an dem Glase, dass dieses durch die Zusammenziehung der trocknenden Masse zersprengt wird.

Er behauptet ferner, dass diese Substanz durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Arabin verwandelt werde, aber er hat nicht gezeigt, dass sie dann mit Salpetersäure Schleimsäure giebt. Er schlägt vor, die Fucineen mit verdünnter Schwefelsäure zu kochen, um ein in den Künsten anwendbares Gummi zu erhalten.

Fette Oele. Wachs.

Bley*) hat die wachsähnliche Substanz, welche sich bei der Bereitung der Korksäure aus Kork mit Salpetersäure bildet, mit Bienenwachs verglichen. Ungeachtet der Verschiedenheiten, die er fand, z. B. dass das Korkwachs von Ammoniak aufgelöst wird, während das Bienenwachs darin zerfällt, dass sich das erstere in Kreosot auflöst, während das letztere darin nur zu einer steifen Gelée aufquillt, dass Schwefelkohlenstoff das Korkwachs ohne darauf einzuwirken zurücklässt und das Bienenwachs zu einer röthlichen Flüssigkeit auflöst, woraus also handgreiflich hervorgeht, dass sie ungleich beschaffene Stoffe enthalten, schliesst er doch, dass sie fast identisch seien und dass ihr Unterschied nur in der ungleichen relativen Menge von Cerin und Myricin liege, indem das Bienenwachs das Cerin zum Myricin

*) Archiv der Pharmac. XVII. pag. 179.

wie 90 : 10 und das Korkwachs wie 75 : 25 enthalte. Der Fehler liegt darin, dass er die Stoffe, in welche das Korkwachs durch Behandlung mit kochendem Alkohol geschieden wird, für Cerin und Myricin hielt.

Flüchtige Oele. Terpenthinöl.

Soubeiran *) und Capitaine haben über das feste und flüssige salzsaure Terpenthinöl einige Versuche angestellt und dabei folgende Resultate erhalten:

Das Terpenthinöl dreht die Polarisations-Ebene nach Links. Dasselbe thut auch die feste Verbindung mit Salzsäure (Art. Campher). Wird diese aber durch Kalk zersetzt und auf die bekannte Weise das veränderte Oel, das Dadyl, daraus abgeschieden, was Souheiran und Capitaine *Térébène* nennen, als wäre es vorher unbekannt gewesen, so entbehrt dieses Oel alles Vermögen, die Polarisations-Ebene nach irgend einer Seite zu drehen, gleich wie auch die feste, dem künstlichen Campher vollkommen ähnliche Verbindung, welche daraus mit Salzsäure entsteht. Sie haben bemerkt, dass bei der Sättigung mit Salzsäuregas sowohl eine krystallisirende als auch eine flüssige, braun werdende Verbindung gebildet wird, gleichwie aus frischem Terpenthinöl. Jedoch hat sowohl das Oel wie seine Verbindung mit Salzsäure dasselbe specifische Gewicht, denselben Kochpunct, dieselbe Zusammenzetzung und dasselbe specifische Gewicht in Gasform, wie das Terpenthinöl und die daraus hervorgebrachte feste Verbindung.

Die flüssige Verbindung war bis jetzt nicht

*) L'Institut 1839. No. 308. pag. 466. Ausführlicher im Journ. de Pharmac. XXVI. pag. 1 und 65.

analysirt werden. Sie fanden, dass sie dieselbe Zusammensetzung hat, wie die feste. Sie dreht die Polarisations-Ebene weniger stark nach links, wie das frische Oel. Das daraus mit Kalk erhaltene Oel, das Peucyl, welches sie *Térébilène* nennen, hat keine Wirkung auf die Polarisations-Ebene. Aber im Übrigen hat es dieselbe Zusammensetzung und dieselben physikalischen Eigenschaften, wie das Terpenthinöl.

Deville*) giebt an, dass die flüssige Verbindung allmälich krystallisire und die krystallinische bilde, und er glaubt, dass also die eine in die andere verwandelt werden könne. Ich habe die flüssige Verbindung in einer halbgefüllten Flasche 10 Jahre lang, und einen ganzen Sommer hindurch in einem offenen Gefäss verwahrt, ohne dass sich etwas krystallinisches daraus abgesetzt hat. Deville destillirte Terpenthinöl mit Braunstein und Schwefelsäure. Dabei wurde ein grosser Theil des Oels in nicht flüchtige Producte verwandelt, während ein anderer Theil des Oels überging, der mit Salzsäure eine flüssige Verbindung gab, woraus er wiederum schliesst, dass es ihm geglückt sei, das Terpenthinöl nach Belieben in diese Modification zu verwandeln. Dieser Schluss ist insofern übereilt, als das Terpenthinöl vermuthlich aus zwei vermischten isomerischen Oelen besteht. Wenn das eine davon leichter zersetzt wird, wie das andere, so geht das am wenigsten veränderliche allein über.

Deville**) hat ausserdem gefunden, dass, wenn man Chlor in Terpenthinöl oder in künstlichen

*) L'Institut. No. 309. pag. 417.

**) Daselbst, No. 313. p. 453.

Campher leitet, es auf $C^{20}H^{32}$ 8 Atome Wasserstoff verliert, die sich in Salzsäure verwandeln, und dass dafür 8 Atome Chlor an seine Stelle treten, wodurch nach der Substitutions-Theorie $C^{20}\begin{cases}H^{24}\\Cl^{8}\end{cases}$ entsteht, was ein öläbnlicher Körper ist, der anders wie Terpenthinöl riecht, ein specif. Gewicht von 1,36 hat, und die Polarisations-Ebene ungefähr $\frac{1}{8}$ so stark nach rechts dreht, wie sie das Terpenthinöl nach links dreht, woraus Deville den ganz richtigen Schluss zieht, dass es sich hier, ungeachtet der Substitutions-Theorie, doch ganz deutlich zeige, dass bei dem Eintreten des Chlors eine andere Molecular-Anordnung stattfinde. Es würde $C^5H^6Cl^2$ sein können, aber Dumas hat gezeigt, dass er durch mehr Chlor in einen krystallisirenden Körper verwandelt wird, der flüssige Körper kann also ein Gemisch von mehreren Chlorverbindungen sein.

Bergamottöl. Ohme *) hat unter Wöhler's Leitung das Bergamottöl, oder das flüchtige Oel, welches in der Fruchtschale von Citrus Bergamia enthalten ist, untersucht. Das Oel, welches durch Essigsäure ein wenig sauer war, wurde davon durch Barytwasser befreit, und darauf umdestillirt. Durch Chlorcalcium von Wasser befreit, hatte es 0,856 specif. Gewicht und + 183° Kochpunct. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	81,36	30 oder 15	81,384
Wasserstoff	11,40	52 — 26	11,498
Sauerstoff	7,24	2 — 1	7,098.

Die Zusammensetzung kann also so betrachtet

*) Annal. der Pharmacie. XXXI, 316.

werden, als hätten sich 3 Atome Citronenöl mit den Bestandtheilen von 5 Atomen Wasser verbunden, denn

3 Atome Citronenöl .	$C^{10}H^{16}$	$= 30C + 48H$
2 Atome Wasser . . .	H^2O	$= \quad + 4H + 2O$
geben Bergamottöl		$= 30C + 52H + 2O$,

woraus also 2 oder 1 Atom Bergamottöl entstehen, je nachdem man in dem Atom des Oels 2 oder 1 Atom Sauerstoff enthalten annimmt. Es könnte auch als das Hydrat von einem Oxyd betrachtet werden $= \dot{H} + C^{50}H^{60}O$.

Das Oel verbindet sich mit Salzsäuregas, erhitzt sich damit, wird braun und am Ende rauchend. Durch Schütteln mit Wasser wird die überschüssige Salzsäure ausgezogen, und durch Umdestillirung mit reinem Wasser wird die Verbindung ungefärbt erhalten. Sie ist ein farbloses Oel, riecht wie flüssiges salzsaures Terpenthinöl, hat ein specif. Gewicht von 0,896 und kocht bei +185°. Brennt mit rusender, an den Rändern grüngefärbter Flamme und verhält sich gegen Lackmuspapier neutral. Bekommt bei der Destillation mit Kalihydrat den Geruch nach Cajeputöl, enthält aber dann noch Salzsäure oder Chlor. Giebt, in Dampfform über glühende Kalkerde geleitet, Chlorcalcium, Kohle, Benzin und Naphtalin. Wird, in Alkohol aufgelöst und in dieser Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, unter Absetzung von Chlorsilber allmälig vollständig zersetzt. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	78,96	60	79,72
Wasserstoff . .	10,79	100	10,84
Sauerstoff . . .	1,91	1	1,73
Chlor	8,34	2	7,63,

rechts, aber seine beiden Verbindungen **mit Salzsäure** haben, gleichwie die Oele, welche **aus ihnen** *mit* Kalk bei + 180° abgeschieden **werden können,** ihren Einfluss darauf verloren.

Das feste salzsaure Citronenöl **verliert** schon bei der Destillation einen grossen Theil **von** *seiner* Salzsäure. Es ist zu bedauern, das **kein Versuch** angestellt wurde zu bestimmen, ob **dabei** *nicht* die Hälfte verloren gehe und das **dabei** übrig bleibende eine mit dem salzsauren **Terpenthinöl** gleiche Zusammensetzung habe, indem daraus folgen würde, dass Citronenöl und Terpenthinöl ein gleiches Atomgewicht hätten und dass das erstere zwei Verbindungen mit Salzsäure giebt. Das von der Säure abgeschiedene Oel, welches sie *Citrène* nennen, hat 0,847 specif. Gewicht und bis zuletzt + 165° fixen Kochpunkt. In *Gasform* hat es dasselbe specif. Gewicht, wie Terpenthinöl. Mit Salzsäure giebt es aufs Neue eine *feste und* eine flüssige Verbindung.

Das flüssige salzsaure Citronenöl wird schwierig mit Salzsäure völlig gesättigt erhalten und es verliert sie leicht. Es muss bei einer Kälte von —10° von dem, was es von der festen Verbindung enthalten kann, befreit werden. Nach der Rechnung müsste es 33,5 Procent Chlor enthalten, aber die Analysen geben höchstens 31 Procent. Das daraus abgeschiedene Oel nennen sie *Citrilène*. *Es ist* von *Citrène* sehr verschieden. Sein specif. Gewicht ist = 0,88, sein Kochpunkt + 168° und sein *specif.* Gewicht in Gasform = 5,08, während es nach der Rechnung 4,763 wiegen müsste. Sie glauben jedoch, dass dieses von einer Zersetzung während der Verflüchtigung hergeleitet werden könne,

weil das, was sich von dem Gas nach dem Zublasen und Erkalten condensirt habe, braun gewesen sei.

Das Pomeranzenöl hat 0,835 specif. Gewicht und + 180° Kochpunkt. Es dreht die Polarisations-Ebene stark nach rechts. Hat in Gasform das specif. Gewicht des Terpenthinöls. Giebt mit Salzsäure eine feste und eine flüssige Verbindung, die nicht auf die Polarisations-Ebene wirkt.

Pomeranzenöl.

Das Bergamottöl, welches zuerst destillirt, hat 0,850 specif. Gewicht, + 195° Kochpunkt und dreht die Polarisations-Ebene nach rechts, das, was zuletzt übergeht, hat 0,877 specif. Gewicht und dreht die Polarisations-Ebene ein wenig nach links. Hat in Gasform das specif. Gewicht des Terpenthinöls. Dies scheint ein wenig verdächtig, seitdem wir durch Ohme's Versuche wissen, dass es nicht dessen Zusammensetzung besitzt.

Bergamottöl.

Das Capaivaöl hat 0,885 specif. Gewicht und den Kochpunkt zwischen + 250° und + 265°. Es dreht die Polarisations-Ebene ein wenig nach links. Es giebt mit Salzsäure zwei Verbindungen. Die erste schmilzt bei + 77°, verliert leicht einen Theil ihrer Salzsäure und viel davon bei + 140°. Sie ist zusammengesetzt wie die entsprechende Verbindung des Citronenöls. Die Verbindung wirkt nicht auf die Polarisations-Ebene. Das Oel konnte nicht unzersetzt daraus abgeschieden werden. Die flüssige Verbindung ist dunkel, syrupsdick, riecht nach Castoreum und scheint nicht auf die Polarisations-Ebene zu wirken.

Capaivaöl.

Das Cubebenöl hat 0,929 specif. Gewicht. Kocht zwischen + 250° und + 260°. Giebt mit Salzsäure eine krystallisirende und eine braune

Cubebenöl.

flüssige Verbindung. Die krystallisirte Verbindung enthält nur 26 Procent Chlor. Die Zusammensetzung des Oels ist also nicht dieselbe, wie di der vorhergehenden Oele, $= C^{10}H^{16}$, sonder sie ist $= C^{15}H^{24}$, und die salzsaure Verbindun ist $= C^{15}H^{24} + HCl$, oder vielleicht richtig $3C^{10}H^{16} + 2HCl$. Das Cubebenöl dreht d Polarisations-Ebene nach links und seine krist lisirende salzsaure Verbindung hat noch ein v nig von diesem Vermögen behalten. Die flüss Verbindung ist braun, dick und riecht n Castoreum.

Wachholderbeerenöl.

Das Wachholderbeerenöl ist offenbar aus mehr Oelen, von ungleichem specif. Gewicht und K punkt, aber von gleicher Zusammensetzung, mischt. Der Kochpunkt steigt von $+ 153^{0}$ auf $+ 260^{0}$ und das specif. Gewicht von 0 bis auf 0,881. Das Oel hat in Gasform das cif. Gewicht des Terpenthinöls. Es gieb Salzsäure nur eine flüssige und gefärbte Ve dung, die aus $3C^{10}H^{16} + 2HCl$ besteht. reine Oel dreht die Polarisations-Ebene links, die Salzsäure-Verbindung hat diesel genschaft, aber nur im geringen Grade.

Pfefferöl.

Das Oel aus Piper nigrum hat 0,864 Gewicht, $+ 167^{0},5$ fixen Kochpunkt und i form dasselbe specif. Gewicht, wie das T thinöl. Es verbindet sich mit Salzsäure un sich dabei. Es giebt nur eine flüssige dung, die bei der Analyse zusammen gefunden wurde aus 62,69 Kohlenstoff, Wasserstoff und 28,51 Chlor, was zwei Verbindungen anzudeuten scheint bestehe $= 2(C^{10}H^{16} + HCl) + (3C^{10}H^{16} + 2HCl$

Einige über die specifische Wärme dieser Oele angestellte Versuche schienen auszuweisen, dass sie bei allen dieselbe ist.

Petersilienöl.

Löwig *) hat das Petersilienöl untersucht. Als es für sich destillirt wurde bei einer Temperatur, in welcher sich keine anfangende Zersetzung zeigte, wurde ein flüssiges Oel erhalten, welches die Zusammensetzung des Terpenthinöls hatte und welches sich mit Salzsäuregas verbindet. In der Retorte blieb eine harzartige Masse zurück, die sich schwierig in kochendem Alkohol auflöste. Wenn diese Lösung mit Wasser gefällt wurde, so schwamm nach einiger Ruhe das Oel oben auf und das Harz sank zu Boden. Es war braun, konnte nicht farblos erhalten werden und war nicht flüchtig, nicht einmal beim Kochen mit Wasser. Es enthielt 70,27 Kohlenstoff, 7,94 Wasserstoff und 21,59 Sauerstoff, was Löwig zu $C^{12}H^{16}O^{3}$ berechnet.

Spiraeaöl.

Das nicht saure Oel aus Spiraea ulmaria, dessen Abscheidung bereits S. 311 angeführt worden ist, besteht aus 2 Oelen, von denen sich das eine in starker Kälte in fester Gestalt absetzt. Das Oel besitzt den eignen Honiggeruch der Blumen im hohen Grade. Es soll aus 71,17 Kohlenstoff, 10,56 Wasserstoff und 18,27 Sauerstoff bestehen $= C^{10}H^{18}O^{2}$. Das Oel verändert sich durch Chlor, giebt Salzsäure, und wird dabei grün und dick **).

Zimmetöl und Cassiaöl.

Über das Zimmetöl und Cassiaöl ist eine ausführliche und vortreffliche Arbeit von Mulder ***)

*) Poggend. Ann. XLVI, 53.

**) Daselbst, XLVI, 57.

***) Bullet. des Sc. nat. en Neerlande. I, 219.

mitgetheilt worden. Das Zimmetöl wurde zuerst von Blanchet und Sell, und kurz darauf von Dumas und Peligot analysirt, deren Analyse sich im Jahresberichte 1836 S. 307—311 angeführt finden. Die letzteren gaben andere Zahlen an, a Blanchet und Sell, und sie bestimmten d Zusammensetzung des Zimmetöls zu $C^{18}H^{16}$(Darauf stellte Mulder (Jahresbericht 1838 S. 2 eine Analyse mit dem Zimmetöle an und zeig dass Dumas und Peligot seine Zusammen zung unrichtig angegeben hatten, welche sammensetzung durch 6 Analysen $= C^{20}H^{22}+$ gefunden wurde, womit auch Blanchet's Sell's Analyse übereinstimmte. Über diese A hat Dumas*) sein verwerfendes Urtheil auf für seinen Gegner besonders verletzende W die man gerne aus wissenschaftlichen Streits ten verbannt sehen möchte, ausgesprochen. Recht hat, behält am Ende doch immer I und wer Unrecht hat, erreicht nicht meh trauen durch Schmähungen, oder mit P die wie solche aussehen. Dumas erklärte er seine Analysen noch einmal wiederhol mit denselben Resultaten wie vorher un er zur überflüssigen Sicherheit das Zimme seiner mehrere Male umkrystallisirten Verb mit Salpetersäure abgeschieden hätte. Es

	Gefunden			Atome I
	Oel aus der Rinde	Oel aus d. Salpetersäure-Verbindung		
Kohlenstoff	81,6	81,7	81,9	18
Wasserstoff	6,4	6,0	6,2	16
Sauerstoff .	12,0	12,3	11,9	2

*) Repertoire de Chimie Scientifique et industr pag. 348.

$= C^{18} H^{16} O^2$, und 1 Atom Oel verbindet sich in dem krystallisirten salpetersauren Zimmetöl mit 1 Atom wasserhaltiger Salpetersäure $= C^{18} H^{16} O^2, + H\ddot{N}$.

Mulder hat, ohne sich über die beleidigenden Beschuldigungen, mit denen diese Zurechtweisung begleitet war, zu äussern oder vielleicht ohne auf sie Rücksicht zu nehmen, seine früheren Versuche wiederholt. Ich werde nun die Resultate seiner neuen Arbeit mittheilen.

Das reine, bei Abschluss der Luft aus der Zimmetrinde frisch destillirte Oel gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	81,93	20	81,92
Wasserstoff .	7,23	22	7,36
Sauerstoff . .	10,84	2	10,72,

$= C^{20} H^{22} O^2$. Vergleicht man die Analysen von beiden, so zeigt es sich, dass der Kohlenstoffgehalt fast gleich gross ist und mit Mulder's Formel übereinstimmt. Dagegen ist der Kohlenstoffgehalt in den für Muster-Analysen ausgegebenen Dumas'schen Versuchen um 0,3 und 0,4 zu gering ausgefallen, und in keiner Analyse ist so wenig Wasserstoff erhalten worden, wie Dumas's Formel voraussetzt.

Mulder hat ausserdem, um Klarheit in den Ansichten zu erlangen, die Metamorphosen des Zimmetöls studirt.

1. *Auf Kosten der Luft.* Es ist lange bekannt gewesen, dass sich dieses Oel allmälig verändert, dass es sich dabei gelbbraun färbt und Zimmetsäure absetzt, über deren Zusammensetzung die Analysen von Mulder und Dumas übereinstimmen, dass sie nämlich $= C^{18} H^{14} O^3$ ist.

Wird die Zimmetrinde in einem Apparate de-
stillirt, welcher keine atmosphärische Luft ent-
hält, und mit luftfreiem Kochsalzwasser, so e
hält man ein vollkommen farbloses Oel. Komi
Luft während der Destillation hinzu, so ist d
Oel gelblich und es wird nach einigen Tagen, au
bei beschränktem Zutritt der Luft, stark ge
Es ist also ganz unmöglich, zu Versuchen
richtig reines Oel darzustellen, wenn man es n
bei Abschluss der Luft destillirt und dass
dann gleich anwendet.

Destillirt man ein bereits gelb gewordene
mit Kochsalzwasser, so geht ein Oel über, we
nicht mehr die Zusammensetzung des reinen
hat und welches bei der Analyse ein Resultat
das sich dem von Dumas gefundenen nähert,
lich 81,23 Kohlenstoff, 6,57 Wasserstoff und
Sauerstoff. Es ist ein Gemisch von Zin
mit einem anderen veränderten Oel, von der
ter unten. In der Retorte bleibt eine har
Masse, aus welcher Wasser, nach der Absch
des Kochsalzwassers, sehr viel Zimmetsäur
Kochen auszieht, mit Zurücklassung eines l
Harzes. Dieses Harz ist ein Gemisch v
verschiedenen. Wird es in kochendem
aufgelöst, so setzt sich aus dieser Lösung b
kalten ein zimmetbraunes Pulver ab, von
der übrigen Lösung noch mehr bei ihrer
gen Verdunstung erhalten wird. In der Fl
bleibt dann ein anderes leichtlösliches Har
Das letztere nennt Mulder Alphaharz
erstere Betaharz des Zimmets. Das Alp
schwach elektronegativ und kann mit Base
den werden, das Betaharz ist vollkommen in

Das *Alphaharz* ist durchscheinend, rothbraun, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und fetten und flüchtigen Oelen. Schmilzt bei + 60°. Wird von Schwefelsäure aufgelöst und aus der Lösung durch Wasser unverändert wieder gefällt. Von Salzsäure wird es nicht aufgelöst und durch Salpetersäure wird es zersetzt. Kaustisches Kali löst es schwierig auf. Ammoniak löst es nicht auf. Es besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	79,52	15	79,62
Wasserstoff . . .	6,40	15	6,50
Sauerstoff . . .	14,08	2	13,88,

$= C^{15} H^{15} O^{2}$.

Das *Betaharz* ist ein zimmetbraunes Pulver, leichter als Wasser, schmilzt bei + 145° zu einer rothbraunen Masse, die in Pulverform ganz dieselben Verhältnisse zeigt, wie das gefällte Harz. Ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter löslich in kochendem Alkohol und in Äther. Wird von kaustischem Kali fast gar nicht aufgelöst. Löst sich nicht in Ammoniak, und seine Lösung in Alkohol wird nicht durch eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd getrübt. Es besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	84,76	12	84,96
Wasserstoff . .	6,08	10	5,78
Sauerstoff . . .	9,16	1	9,26,

$= C^{12} H^{10} O$. Nach diesen Resultaten ist die vollendete Metamorphose des Zimmetöls in der Luft leicht zu finden. Aus 3 Atomen Zimmetöl und 8 Atomen aus der Luft aufgenommenen Sauerstoff, zusammen $60 C + 66 H + 14 O$ entstehen:

1 Atom Zimmetsäure	. .	= 18C + 14H + 30
1 Atom Betaharz . . .	.	= 12C + 10H + 0
2 Atome Alphaharz . .	.	= 30C + 30H + 40
6 Atome Wasser . . .	.	= 12H + 60
		= 60C + 66H + 140

Was das destillirte Oel anbetrifft, so ist di
nicht immer gleich. Nach einem gewissen Gra
der vorgeschrittenen Veränderung enthält es v
unverändertes Zimmetöl, vermischt mit einem (
von veränderter Zusammensetzung. Die Quant
des eigentlichen Zimmetöls vermindert sich allm
lig und zuletzt tritt eine Periode ein, wo ni
mehr davon übrig ist, und die Destillation g
nur das veränderte Oel, welches dann die
Dumas und Peligot gefundene Zusam
setzung = $C^{18}H^{16}O^{2}$ hat.

Dieses Oel ist in Betreff seiner physikalis
Eigenschaften dem primitiven Zimmetöl sehr
lich, aber es unterscheidet sich davon durch
chemischen Eigenschaften. Es wird durch
wirkung der Luft nicht gelb und es verw
sich sehr bald in Zimmetsäure, wenn seine
fläche dem Zutritt der Luft ausgesetzt wird
Paar Tropfen davon auf ein Glas getropf
nach 24 Stunden in Krystalle von dieser
verwandelt, die ohne Rückstand von koch
Wasser aufgelöst werden. Frisches Zin
vergleichend auf dieselbe Weise behandelt
erst nach mehreren Tagen Merkmale von l
len und diese werden dann von einem du
ben, mit Harz gesättigten Oel umgeben.
stere von diesen Oelen verbindet sich in d
mit Salpetersäure zu einer farblosen, kry
ten Verbindung, das letztere giebt ausse

… Verbindung noch andere gefärbte Producte, die weiter unten erwähnt werden sollen.

Die unvollendete Metamorphose in der Luft, nämlich die, durch welche dieses Oel gebildet wird, lässt sich dann auf folgende Weise darstellen:

		C		H		O
1 Atom von dem Oel .	=	18 C	+	16 H	+	2 O
1 Atom Betaharz . . .	=	12 C	+	10 H	+	O
2 Atome Alphaharz . .	=	30 C	+	30 H	+	4 O
5 Atome Wasser . . .	=			10 H	+	5 O
zusammen . .	=	60 C	+	66 H	+	12 O
davon gehen ab . .	=					6 O
Übrig bleiben 3 At. Zimmetöl	=	60 C	+	66 H	+	6 O.

Diese Metamorphose ist es, die zuerst durch die Luft hervorgebracht wird. Dadurch entsteht ein Gemisch von unverändertem Zimmetöl mit diesen Producten. Das Liquidum enthält nun 2 Oele vermischt, die bei der Destillation zusammen übergehen. Aber diese beiden Oele fahren fort, Sauerstoff zu absorbiren und dadurch metamorphosirt zu werden. Das Zimmetöl giebt die nun erwähnten Producte, während das veränderte Oel durch Absorption von noch 2 Atomen Sauerstoff aus der Luft und Bildung von noch 1 Atom Wasser in Zimmetsäure verwandelt wird.

Hierdurch sind also die erhaltenen ungleichen Resultate erklärt. Das einzige, was noch aufgeklärt zu werden bedarf, ist, dass Dumas und Peligot angegeben haben, dass sie, um in Betreff ihres Oels recht sicher zu sein, es selbst mit vielen Kosten aus der Zimmetrinde bereitet hätten, während es aus Mulder's Versuchen scheinen will, als hätten sie ihr Oel durch Umdestillirung eines recht alten Zimmetöls erhalten.

2. *Mit Salzsäure.* Wird in frisches Zimmetöl ein Strom trocknes salzsaures Gas geleitet, so wird das Gas eingesogen, das Oel wird allmälig grün und durch die eingesogene Säure rauchend. Wird es dann in einem Destillations-Gefäss erhitzt bis nahe + 100°, so geht die Salzsäure grös-tentheils weg, von der in der Vorlage ein The condensirt wird, neben einer geringen Portion v einem flüchtigen Oel. Der Rückstand in der R torte ist noch grün und er ist eine Verbindu von Salzsäure mit zwei neugebildeten Harzen u einem, ebenfalls neu gebildeten, flüchtigen C Wird er mit Wasser behandelt, so zieht di die Säure und lässt die Harze zurück, deren gr Farbe verschwindet und in braun übergeht. N vollständiger Ausziehung der Säure mit Wa bleibt eine braune harzähnliche Masse zurück, mit kochendem Alkohol behandelt wird, so l dieser noch etwas auflöst. Beim Erkalten derselbe eine kleine Menge von einem tief g Pulver ab, und er enthält darauf nur ein in tem Alkohol leichtlösliches Harz. Was de kohol ungelöst zurücklässt, ist ein anderes

Dieses letztere ist dann ein braunes P welches sich in Äther auflöst, der nach Verdunstung eine noch dunkler braune zurücklässt, die sehr spröde ist, sich leich verisiren lässt und bei + 160° schmilzt. Harz hält noch ein wenig von dem flüchtig zurück, von dem es dadurch befreit werden dass man es lange in einer Temperatur von erhält, wobei es noch dunkler und, beina Graphit, glänzend wird. Es ist unlöslich in ser, wenig löslich in kochendem Alkoho

dem es in Gestalt eines dunkelgelben Pulvers niederfällt, leichtlöslich in Äther, fetten und flüchtigen Oelen, die Lösungen sind braun. Es löst sich bei + 50° mit brauner Farbe in Schwefelsäure, ist unlöslich in kochender Salzsäure, wird durch Salpetersäure zerstört, und verbindet sich bei der Kochhitze nicht mit Alkalien. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	88,19	88,74	20	88,44
Wasserstoff	5,76	5,68	16	5,78
Sauerstoff	6,05	5,58	1	5,78,

$= C^{20}H^{16}O$.

Das in Alkohol *leichtlösliche Harz* ist dem Alphaharz des Zimmetöls sehr ähnlich. Es enthält auch das erwähnte flüchtige Oel und muss zur Befreiung davon bei + 140° erhalten werden, bis es in dieser Temperatur geruchlos geworden ist. Es ist schön rothbraun, durchscheinend, schmilzt bei + 85°, ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Äther, so wie auch in fetten und flüchtigen Oelen. Die Lösungen sind rothbraun. Schwefelsäure löst es in der Kälte mit violettrother und bei gelinder Wärme mit blutrother Farbe. Salzsäure löst es nicht und Salpetersäure zerstört es. Alkalien verbinden sich nicht damit. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	85,85	14	85,95
Wasserstoff . .	6,19	12	6,01
Sauerstoff . . .	7,96	1	8,04,

$= C^{14}H^{12}O$. Ausser diesen beiden Harzen wird Wasser und das flüchtige Oel, aber nichts anderes gebildet. 2 Atome Oel geben 1 Atom von

jedem Harz und 2 Atome Wasser, woraus für die Bestandtheile des flüchtigen Oels $= C^6 H^{12}$, d. h. eine Modification von CH^2 übrig bleibt.

Dieses Oel wurde nicht in einer solchen Quantität erhalten, dass es analysirt werden konnte. Es ist zu bedauern, dass nicht auch das Verhalten der beiden Harze zu trocknem salzsauren Gas untersucht wurde.

3. *Mit Schwefelsäure.* Wird Schwefelsäure tropfenweise in Zimmetöl getropft, so entsteht Wärme und das Oel wird grün. Es muss bei jeder Zutropfung abgekühlt werden. Am Ende wird es schön grün und dick. Nachdem die Schwefelsäure im Überschuss hinzugekommen und die Masse wohl umgerührt worden ist, wird sie auf einmal mit einer grossen Menge Wassers übergossen. Dadurch wird die Säure ausgezogen und die Masse braun. Das saure Wasser giebt, mit kohlensaurer Kalkerde gesättigt, kaum eine Spur von benzoësaurem oder zimmetsaurem Kalk. Das Zimmetöl wird dabei in zwei Harze und in wenig Wasser verwandelt. Diese Harze sind denen durch Salzsäure entstandenen ähnlich und werden wie diese getrennt, aber ihre Zusammensetzung ist von diesen verschieden.

Das in Alkohol *unlösliche Harz* bleibt bei der Auflösung des anderen zurück in Gestalt eines brandgelben Pulvers, welches bei $+ 300^\circ$ noch nicht schmilzt. Es ist unlöslich in Wasser und kochendem Alkohol, leichtlöslich in Äther, so wie in fetten und flüchtigen Oelen, die Lösungen sind roth. Schwefelsäure löst es mit violettbrauner Farbe. Salzsäure löst es nicht. Salpeter-

säure zersetzt es; Alkalien verbinden sich nicht damit. Besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	88,60	30	88,88
Wasserstoff . .	7,22	30	7,26
Sauerstoff . . .	4,18	1	3,86.

Das in Alkohol *lösliche Harz* ist durchscheinend rothbraun, schmilzt bei + 90°, ist unlöslich in Wasser, mit rother Farbe löslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, mit schöner violetter Farbe in lauwarmer Schwefelsäure, die Lösung wird durch Wasser gefällt und farblos; ist unlöslich in Salzsäure und Alkalien; wird schwierig durch Salpetersäure zersetzt. Besteht aus:

	Gefunden	Atome		Berechnet
Kohlenstoff .	85,56	15	30	85,56
Wasserstoff .	7,20	15	30	6,99
Sauerstoff . .	7,24	1	2	7,45,

$=C^{15}H^{15}O$, oder vielleicht richtiger $=C^{30}H^{30}O^{2}$, indem dann diese beiden Harze verschiedene Oxydationsgrade von demselben Radicale sind. Auf diese Weise werden 3 Atome Zimmetöl durch die Schwefelsäure in 1 Atom von jedem Harze und in 3 Atome Wasser verwandelt.

4. *Mit Salpetersäure.* Wird Salpetersäure in reines Zimmetöl getropft, so fangen nach einigen Augenblicken Krystalle an sich daraus abzusetzen, während das Oel eine gelbe Farbe bekommt. Wenn die Masse erstarrt ist, lässt man sie auf einem Filtrum abtropfen. Die Krystalle sind dann mit einer gelben, butterartigen Masse vermischt, die davon zwischen Löschpapier ausgepresst werden kann, indem man dieses Papier so lange wechselt,

jedem Harz und 2 Atome Wasser, worauf für die Bestandtheile des flüchtigen Oels $= C^6H^{12}$, d. h. eine Modification von CH^2 übrig bleibt.

Dieses Oel wurde nicht in einer solchen Quantität erhalten, dass es analysirt werden konnte. Es ist zu bedauern, dass nicht auch das Verhalten der beiden Harze zu trocknem salzsauren Gas untersucht wurde.

3. *Mit Schwefelsäure.* Wird Schwefelsäure tropfenweise in Zimmetöl getropft, so entsteht Wärme und das Oel wird grün. Es muss bei jeder Zutropfung abgekühlt werden. Am Ende wird es schön grün und dick. Nachdem die Schwefelsäure im Überschuss hinzugekommen und die Masse wohl umgerührt worden ist, wird sie auf einmal mit einer grossen Menge Wassers übergossen. Dadurch wird die Säure ausgezogen und die Masse braun. Das saure Wasser giebt, mit kohlensaurer Kalkerde gesättigt, kaum eine Spu[r] von benzoësaurem oder zimmetsaurem Kalk. Da[s] Zimmetöl wird dabei in zwei Harze und in weni[g] Wasser verwandelt. Diese Harze sind denen durc[h] Salzsäure entstandenen ähnlich und werden w[ie] diese getrennt, aber ihre Zusammensetzung i[st] von diesen verschieden.

Das in Alkohol *unlösliche Harz* bleibt bei d[er] Auflösung des anderen zurück in Gestalt ein[es] brandgelben Pulvers, welches bei + 300° no[ch] nicht schmilzt. Es ist unlöslich in Wasser u[nd] kochendem Alkohol, leichtlöslich in Äther, [so] wie in fetten und flüchtigen Oelen, die Lösung[en] sind roth. Schwefelsäure löst es mit violettbr[au]ner Farbe. Salzsäure löst es nicht. Salpet[er-]

säure zersetzt es; Alkalien verbinden sich nicht damit. Besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	88,60	30	88,88
Wasserstoff . .	7,22	30	7,26
Sauerstoff . . .	4,18	1	3,86.

Das in Alkohol *lösliche Harz* ist durchscheinend rothbraun, schmilzt bei +90°, ist unlöslich in Wasser, mit rother Farbe löslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, mit schöner violetter Farbe in lauwarmer Schwefelsäure, die Lösung wird durch Wasser gefällt und farblos; ist unlöslich in Salzsäure und Alkalien; wird schwierig durch Salpetersäure zersetzt. Besteht aus:

	Gefunden	Atome		Berechnet
Kohlenstoff .	85,56	15	30	85,56
Wasserstoff .	7,20	15	30	6,99
Sauerstoff . .	7,24	1	2	7,45,

$= C^{15} H^{15} O$, oder vielleicht richtiger $= C^{30} H^{30} O^{2}$, indem dann diese beiden Harze verschiedene Oxydationsgrade von demselben Radicale sind. Auf diese Weise werden 3 Atome Zimmetöl durch die Schwefelsäure in 1 Atom von jedem Harze und in 3 Atome Wasser verwandelt.

4. *Mit Salpetersäure.* Wird Salpetersäure in reines Zimmetöl getropft, so fangen nach einigen Augenblicken Krystalle an sich daraus abzusetzen, während das Oel eine gelbe Farbe bekommt. Wenn die Masse erstarrt ist, lässt man sie auf einem Filtrum abtropfen. Die Krystalle sind dann mit einer gelben, butterartigen Masse vermischt, die davon zwischen Löschpapier ausgepresst werden kann, indem man dieses Papier so lange wechselt,

stalle können in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, durch Umkrystallisirung gereinigt und im luftleeren Raume oder auch in der Luft über Schwefelsäure getrocknet werden. Die neue Verbindung ist farblos, löslich in Alkohol und Äther, lässt sich in trockner Luft aufbewahren, wird aber in wasserhaltiger Luft feucht und zersetzt. Mit Wasser übergossen wird sie anfangs gelb, dann roth, worauf sich ein Oel daraus abscheidet, welches dasselbe ist, was Dumas und Peligot analysirt haben und welches aus $C^{18}H^{16}O^{2}$ besteht. Mit Salpetersäure bildet dasselbe die krystallisirte Verbindung wieder, ohne dass etwas anderes dabei entsteht. Die Salpetersäure-Verbindung wird durch verdünnte Alkalien auf dieselbe Weise, wie durch Wasser zersetzt. Concentrirtes Kalihydrat färbt sie braun und löst sie auf, die Farbe bleibt bei der Verdünnung, aber sie verschwindet, wenn das Alkali mit Essigsäure gesättigt wird. Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe auf. Wasser fällt aus der Lösung weisse Flocken, die mit Bittermandelöl vermischte Zimmetsäure sind. Salzsäure löst sie auf, und aus der Lösung wird durch Wasser ein farbloses Oel abgeschieden.

Die Salpetersäure-Verbindung besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	58,08	18	58,17
Wasserstoff.	4,93	18	4,75
Stickstoff . .	6,96	2	7,48
Sauerstoff. .	30,03	7	29,60.

Diese Zusammensetzung kann auf zweierlei Weise gedeutet werden. Entweder ist sie $= C^{18}H^{16}O + \dot{H}\ddot{\ddot{N}}$, oder sie ist $= C^{18}H^{16}O^{3} + \dot{H}\ddot{\ddot{N}}$.

Mulder giebt der letzteren Formel den Vorzug, weil sie erklärt, wie die Verbindung $C^{18}H^{16}O^{2}$ sogleich in Wasser entsteht. Dies ist nicht richtig, wenn man nicht annehmen will, dass $\dddot{N}$ dabei entstehe, und dieses wird dann eben so gut aus der einen wie aus der andern Ansicht erklärt. Aber $\dddot{N}$, welches wirklich existirt, wird jedoch durch Wasser in Stickoxydgas und Salpetersäure zersetzt.

Dumas's*) letzte Untersuchung hatte für die salpetersaure Verbindung gegeben:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	56,24	18	55,8
Wasserstoff .	4,85	18	4,5
Stickstoff . .	7,08	2	7,1
Sauerstoff . .	32,83	8	31,6

$= C^{18}H^{16}O^{2} + \dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$. Diese Formel erklärt vollkommen sowohl die Zersetzung dieser Verbindung als auch ihre unmittelbare Wiederbildung aus dem neuen Oel mit Salpetersäure, und hat, in Betracht dieses Verhaltens, viele Wahrscheinlichkeit. Vergleicht man aber das Resultat der Analyse mit dem der Rechnung, so giebt die erstere 0,4 Procent Kohlenstoff und 0,35 Procent Wasserstoff zu viel, welches ein grösserer Unterschied ist, als dass er in einer einigermassen gut gemachten Analyse ein Beobachtungsfehler sein könnte. Es ist also klar, dass die salpetersaure Verbindung von keinem in vollkommen reinem und von Nebenproducten freiem Zustande analysirt worden ist, und dass der Gegenstand noch einmal auf analytischem Wege geprüft zu werden bedarf, um

*) Am angef. Orte pag. 350.

das Erfahrungs-Resultat mit der Theorie in Uebereinstimmung zu bringen.

Die braune butterartige Masse, welche sich aus dem Zimmetöl neben den Krystallen bildet und welche bei dem Pressen von dem Papier eingesogen wird, beträgt kaum $1/10$ von dem krystallisirten Product. Sie kann allerdings mit wasserfreiem Alkohol aus dem Papier gezogen werden, sie wird aber durch die geringste Menge Wasser, die darin enthalten ist, verändert. Mulder zog es deshalb vor, das Papier in Wasser zu legen, von dem die braune Masse sogleich farbenlos aufgelöst wird. Die Flüssigkeit, gesättigt mit kohlensauren Kali und destillirt, gab ein flüchtiges, nach Bittermandelöl riechendes Oel, welches bei der Analyse gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	79,63	15	79,95
Wasserstoff . .	6,07	14	6,09
Sauerstoff . . .	14,30	2	13,95.

Es kann also ein Gemisch von Bittermandelöl und demselben Oel gewesen sein, welches Salzsäure hervorbringt $= C^{14} H^{12} O^{2} + CH^{2}$. Dieses Oel, auf Glas getropft, verwandelte sich innerhalb 24 Stunden in krystallinische Benzoësäure.

5. *Mit rother rauchender Salpetersäure.* Diese Säure bewirkt starke Gasentwickelung, Erhitzung und Bildung von Krystallen, die vermuthlich die gewöhnliche Verbindung sind. Wird die Flüssigkeit dann mit Wasser vermischt, so bleibt ein braunes Harz ungelöst, und auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt Bittermandelöl. Das gut ausgewaschene Harz ist rothbraun, löslich in kaltem Alkohol, mit Zurücklassung von wenigem



darin Unlöslichen. Es ist auch in Äther auflöslich. Von Schwefelsäure wird es mit rother Farbe aufgelöst. Salpetersäure wirkt in der Kälte wenig darauf ein und zersetzt es schwierig beim Kochen. Von Kalihydrat wird es beim Kochen aufgelöst und daraus durch Säuren gefällt. Es wird nicht von Ammoniak aufgelöst und aus seiner Lösung in Alkohol durch essigsaures Bleioxyd nicht gefällt. Es besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	70,05	18	70,08
Wasserstoff . .	4,44	14	4,45
Sauerstoff . . .	25,51	5	25,47.

6. *Mit Ammoniak*. Das Zimmetöl saugt Ammoniakgas ein und giebt, wenn es damit gesättigt ist, einen harten, nicht krystallinischen Körper. Wird dieser mit Wasser übergossen und damit gekocht, so entwickelt sich daraus Ammoniak. Nach der Verdunstung des Ammoniaks wird der Rückstand, nach Abgiessung des Wassers, mit rother Farbe von Alkohol gelöst. Wird die Lösung verdunstet, so dass am Ende fast nur noch Wasser übrig ist, so fällt ein gelbes Harz nieder und ein Oel schwimmt oben auf, welches wie Oleum macis riecht. Durch Abscheidung desselben, Wiederauflösung des Harzes in Alkohol und Verdunstung kann die primitive rothe Masse zuletzt in ein flüchtiges Oel, welches verflüchtigt wird, und in ein gelbes Harz zersetzt werden.

Dieses Oel ist in Betreff seiner Zusammensetzung noch nicht untersucht worden. Zimmetsäure wird nicht gebildet.

Das erhaltene Harz ist im Ansehen dem sehr ähnlich, welches durch Salzsäure gebildet wird,

und besteht, wie dieses, aus C[illegible] H[illegible] O, aber es ist in seinen Eigenschaften davon verschieden. Es ist viel schwieriger schmelzbar und wird erst bei + 150° flüssig. Es ist schwerlöslich in kochendem Alkohol, leichtlöslich in Äther, enthält kein Ammoniak, wird von Schwefelsäure mit hellbrauner Farbe aufgelöst und daraus durch Wasser gefällt. Wird von kochender Salzsäure dunkler, aber nicht davon aufgelöst. Verbindet sich nicht mit Alkalien. Kochende Salpetersäure löst es unter Zersetzung auf. Wenn das flüchtige Oel, welches neben diesem Harz durch Ammoniak gebildet wird, die Ausfüllung in der Atom-Zusammensetzung des Zimmetöls ausmacht, so besteht es aus $C^6H^{10}O$, Mulder hält diese beiden Körper für die Producte der unmittelbaren Zersetzung des Zimmetöls durch Ammoniak. Mir scheint es wahrscheinlicher, dass sie Producte des Einflusses von Wasser auf den Körper sind, der sich mit dem Ammoniak verbunden hat, weil man nicht einsieht, weshalb sich das Ammoniak gleichzeitig mit einem indifferenten Harz und mit einem flüchtigen Oel verbinden sollte, so fern das Product nicht ein Gemisch von dem Harz mit der Verbindung des Oels und des Ammoniaks ist; denn mit einem muss das Ammoniak in diesem Körper verbunden sein.

Stearoptene von Oleum macis u. Oleum majoranae.

Mulder*) hat ferner einige Stearoptene analysirt. Das feste krystallinische Oel, welches sich aus Oleum macis absetzt, bildet weisse Warzen und sublimirt sich bei + 112° in feinen weissen Nadeln. Es ist schwerer als Wasser, löslich in

*) Annal. der Pharmac. XXXI. p. 67.

kochendem Wasser, in Alkohol, in Äther, in Salpetersäure und in kaustischem Alkali. Von Schwefelsäure wird es schön roth. Es absorbirt Salzsäuregas, wird dabei flüssig und nimmt, wenn das absorbirte, nicht damit verbundene Salzsäuregas davon wieder abgedunstet worden ist, auf 100 Theile Stearopten 11,828 Theile Salzsäure auf. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	63,28	16	63,61
Wasserstoff . .	10,51	32	10,39
Sauerstoff . . .	26,13	5	26,00,

$= C^{16}H^{32} + 5O$. Atomgewicht = 1922,66; nach der Salzsäure-Verbindung berechnet wird es doppelt so gross = 3848. Die Verbindung mit Salzsäure löst sich in Wasser, ist stark sauer und die Salzsäure wird daraus durch Silbersalze wieder gefällt. Das Oleum macis besteht aus 82,6 Kohlenstoff, 10,8 Wasserstoff und 6,6 Sauerstoff. Es scheint eine Lösung von diesem Stearopten in einem anderen Oel zu sein.

Das *Stearopten aus Oleum majoranae* bildet farblose, geruchlose, harte Krystalle, verändert sich nicht bei + 112°, schmilzt und sublimirt sich in höherer Temperatur ohne Rückstand. Es ist schwerer als Wasser, löslich in kochendem Wasser, Alkohol, Äther, Salpetersäure und kaustischem Kali. Wird durch Schwefelsäure roth. 100 Theile absorbiren 12,87 Theile Salzsäuregas. Besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	61,0	14	60,89
Wasserstoff . .	10,7	30	10,65
Sauerstoff . . .	28,3	5	28,46,

$= C^{14}H^{30} + 5O$. Atomgewicht $= 1757,3$ und nach Verbindung mit Salzsäure berechnet doppelt so gross $= 3536,7$.

Aus Pfeffermünzöl.

Walter*) hat einige weitere Versuche über den im vorigen Jahresberichte S. 483 erwähnten Körper, welchen er Menthen genannt hat, und über das Stearopten des Pfeffermünzöls mitgetheilt. Ich erinnere daran, dass die Formel des ersteren $= C^{20}H^{36}$ und die des letzteren $= C^{20}H^{40}O^{2}$ ist.

Reibt man 1 Theil Pfeffermünzöl in einem Mörser mit 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure, so bekommt man ein halbflüssiges Liquidum, welches blutroth ist. Wasser scheidet daraus das Oel wieder unverändert ab. Stellt man aber das Gemisch in ein Wasserbad, so scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit, die roth und dick ist, allmälig ein flüchtiges Oel ab. Wird dieses Oel abgegossen und mit neuer Schwefelsäure behandelt, so lange diese davon noch roth wird, so erhält man am Ende das Menthen, oder $C^{20}H^{36}$.

Die rothe saure Flüssigkeit setzt beim Sättigen mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol schwefelsaures Kali ab, von dem durch Äther noch ein wenig mehr abgeschieden wird. Die filtrirte Lösung setzt beim Verdunsten ein Oel ab, und lässt zuletzt ein in Schuppen angeschossenes Kalisalz zurück, welches alle Eigenschaften und auch auf das Genaueste die Zusammensetzung des schwefelsauren Äthyloxyd-Kali's haben soll (dessen Bildung nicht auffallen muss, da eine Lösung von Kali in Alkohol in ein Liquidum, welches concentrirte freie Schwefelsäure enthielt, getropft

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 90.

gesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	81,3	20	81,9
Wasserstoff . .	11,1	38	12,5
Sauerstoff . . .	7,6	1	5,6.

Walter hält jedoch dafür, und dies ist sehr handgreiflich, dass das Oel nicht nach der Formel zusammengesetzt sein könne. Man sieht nur nicht ein, warum die Rechnung beigefügt worden ist.

Wird das Stearopten des Oels in einer Retorte geschmolzen und kleine Stücke von Phosphorsuperchlorid von Zeit zu Zeit in dasselbe gelegt, so entsteht eine heftige Einwirkung, es entwickelt sich Salzsäuregas und das Gemisch wird blau, rosenroth und zuletzt dunkelroth. Man setzt das Superchlorid im Überschuss hinzu und destillirt dann in gelinder Wärme, wobei ein hellgelbes Oel übergeht. In der Retorte bleibt am Ende eine gelbe Masse, die sich nur bei einer viel höheren Temperatur überdestilliren lässt, woranf Kohle und Phosphorsäure zurückbleiben. Das Destillat hat, nachdem es mit einer neuen Quantität Superchlorid umdestillirt, mehrere Male mit kaltem Wasser und darauf mit einer Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt und zuletzt über Chlorcalcium getrocknet worden ist, folgende Eigenschaften: Es ist ein blassgelbes Liquidum, schwerer als Alkohol, leichter als Wasser, riecht eigenthümlich, muscatnussähnlich, schmeckt gewürzhaft, ist etwas löslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol, Äther und flüchtigen Oelen. Fängt bei $+204^{0}$ an zu kochen, aber der Kockpunkt erhöht sich, es entwickelt sich Salzsäure und der

es nur partiell unzersetzt wieder erhalten werden kann. Von Kalium wird es in der Wärme mit Heftigkeit zersetzt. Schwefelsäure löst es mit rother Farbe. Besteht aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	70,22	69,9	20	69,6
Wasserstoff .	10,26	10,6	36	10,3
Sauerstoff . .	— —	20,8	2	20,1.

Es besteht also aus 1 Atom Menthen und 1 Doppelatom Chlor. Aber da es für den Theil der französischen Schule, welcher der Substitutionstheorie huldigt, nicht zulässig ist, andere Verbindungen anzuerkennen, als in welchen der Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt ist, so berechnet Walter die Formel zu $C^{20}H^{34}Cl$, nach einer Analyse, welche 9,89 Procent Wasserstoff gegeben hat, gegen 4, welche 10,26 bis 10,6 Procent gegeben haben.

Wird das Pfeffermünzstearopten mit trocknem Chlorgas behandelt, so bilden sich Salzsäure und öläbnliche Verbindungen, die bald mehr bald weniger flüssig sind, ohne dass irgend ein Umstand ausweist, wann die Verbindung in bestimmtem Verhältnisse entsteht. Walter hat davon jedoch zwei analysirt und das Resultat davon angeführt, als neuen Beweis der Vortrefflichkeit der Substitutions-Theorie. Die Formeln, wozu er gekommen ist, sind: $C^{20}\left\{\begin{matrix}H^{31}\\Cl^{5}\end{matrix}\right\}O^{2}$ und $C^{20}\left\{\begin{matrix}H^{25}\\Cl^{11}\end{matrix}\right\}O^{2}$. Man ersicht aus den ungeraden Zahlen, dass er Gemenge analysirt hat.

Das Menthen wird durch Salpetersäure beim Kochen zersetzt. Es wird dabei allmälig roth

und schwimmt oben auf, löst sich aber beim fortgesetzten Kochen auf, und wenn die Salpetersäure kein Stickoxydgas mehr entwickelt, so hat man nach der Verdunstung der Säure einen öligen sauren Körper, der in Wasser und Alkohol löslich ist. Für diesen giebt er die Formel $C^{10}H^{18}O^{9}$, aber er konnte nicht zwei Mal von gleicher Zusammensetzung erhalten werden. Stickstoff enthielt er nicht. Er ist noch zu untersuchen.

Wird trocknes Chlorgas über Menthen geleitet, so wirkt es heftig darauf ein, es entwickelt sich Salzsäure, die Masse wird erst grün, dann gelb, und wenn alle Einwirkung des Chlors aufgehört hat, so hat man ein gelbes, syrupdickes Liquidum, welches, von überschüssigem Chlor und Salzsäure geschieden, gelb ist, in Wasser untersinkt, sich in Alkohol, Äther und flüchtigen Oelen auflöst, von concentrirter Schwefelsäure roth wird, und besteht aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	39,2	38,4	20	39,18
Wasserstoff .	4,8	4,5	26	4,14
Chlor	—	57,1	10	56,67,

$= C^{20}\begin{cases} H^{26} \\ Cl^{10} \end{cases}$. Dass dieses nicht so zusammengesetzt ist, zeigt die Analyse hinreichend, aber die Bekenner der Substitutions-Theorie müssen nach ihren Regeln leben. Der Wasserstoffgehalt der einen Analyse übersteigt den der Formel um 0,66 und der anderen Analyse um 0,36 von 1 Procent. Beide Überschüsse sind so ungereimt gross, wenn man bedenkt, wie viel das davon bei der Analyse gebildete Wasser wiegt, dass sie unmöglich für

Die durch die Analyse bestimmte Zusammensetzung der Verbindung, stimmt mit C^4H^6Cl, d. i. mit Acetylchlorür, überein, was sie jedoch nicht ist, oder mit $C^8H^{12}Cl^2$, welches das Chlorid von einem anderen Radical sein kann. Man kann mit Grund sagen, dass, wenn Walter's Formel richtig ist, die Analyse nichts taugt, und so umgekehrt. Inzwischen zeigt dieses den Einfluss der Substitutions-Theorie auf den Fortgang der Wissenschaft.

Oleum phellandrii aquatici.

Freckhinger*) hat den Samen von Phellandrium aquaticum, Wasserfenchel, mit Wasser und Kalihydrat destillirt (in der Absicht, darin eine flüchtige Pflanzenbase zu entdecken, die aber nicht gefunden wurde) und dabei ein flüchtiges, schwach ammoniakhaltiges Oel erhalten, aus dem aber das Ammoniak ausgezogen werden konnte. Es ist braungelb, riecht durchdringend und gewürzhaft, schmeckt brennend, hat 0,8526 specif. Gewicht bei + 19°, ist dünnflüssig, verpufft mit Jod und wird verharzt. Besitzt wenig von der narkotischen Wirkung des Wasserfenchels.

Senföl.

Löwig**) hat angegeben, dass sich nach seiner Erfahrung nicht der ganze Schwefelgehalt des Senföls durch Salpetersäure in Schwefelsäure verwandeln lasse, woraus also folgt, dass wenn man diese Methode zur Bestimmung des Schwefelgehalts in dem Oel wählt, man nicht allen Schwefel erhält, und dass der, welcher der Bestimmung entgeht, bei der Verbrennungs-Analyse irrigerweise für Sauerstoff genommen wird. Wird das

---

*) Buchner's Repert. XVIII. pag. 19.

**) Journ. für pract. Chemie. XVIII. pag. 127.

desselben, wie bei einer organischen Analyse, durch ein erhitztes Gemisch von Salpeter und salpetersaurem Baryt leitet, so verbrennt der ganze Schwefelgehalt zu Schwefelsäure, die sich mit dem Baryt verbindet. Auf diese Weise fand Löwig 32,07 bis 32,66 Schwefel in 100 Th. Senföl, dessen Zusammensetzung ist:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	49,29	8	48,81
Wasserstoff	5,01	10	4,98
Stickstoff	13,63	2	14,12
Schwefel	32,07	2	32,09,

wodurch die Formel für dieses Oel $C^8H^{10}N^2 + 2S$ wird. Die merkwürdige Verbindung desselben mit Ammoniak soll aus gleichen Äquivalenten bestehen.

Bussy*) hat angegeben, dass er in den Samen des schwarzen Senfs zwei Stoffe gefunden habe, durch deren wechselseitige Einwirkung das Senföl gebildet werde, wenn sie bei der Auflösung in Wasser in Berührung kommen. Der eine davon ist ein Kalisalz von einer organischen Säure, die er *Myronsäure*, Acide myrolique, nennt, von μυρον, flüchtiges Oel (eigentlich Balsam), und der andere ist eine Substanz, die in Betreff ihrer Eigenschaften dem Albumin und Emulsin oder Synaptas verwandt ist, welche durch ihre wechselseitige Einwirkung in Wasser das Senföl hervorbringt, und welche er *Myrosyn* (von συν, mit) nennt.

Die Myronsäure kann abgeschieden werden,

*) Comptes Rend. 1839. 2 Sem. pag. 815.

löst sich in Wasser, krystallisirt, schmeckt bitter, wird bei der trocknen Destillation zerstört. Die Myronsäure ist mit Natron, Ammoniak und Baryt verbunden worden und alle diese Salze geben, wenn sie mit Myrosyn destillirt werden, Senföl.

Das Myrosyn ist löslich in Wasser und wird daraus durch Hitze, Säuren und Alkohol gefällt. Dabei wird es unwirksam. Emulsin oder Synaptas giebt mit myronsauren Salzen kein Senföl. In dem schwarzen Senf ist Myrosyn und myronsaures Kali, in dem weissen Senf aber nur Myrosyn enthalten. Da das Myrosyn durch Alkohol, kochendes Wasser und durch Säuren unwirksam wird, so kann man mit ihrer Beihülfe das myronsaure Kali ausziehen und, wenn man dieses dann in Wasser auflöst, die Lösung mit einer kalten Infusion von weissem Senf vermischt und das Gemisch destillirt, Senföl erhalten.

Boutron und Fremy *) haben ähnlich beschaffene Versuche angestellt. Sie haben gefunden, dass das Myrosyn zwischen + 70° und + 80° coagulirt und dadurch unwirksam wird, und dass kochendes Wasser aus dem schwarzen Senf eine bittere, geruchlose Substanz auszieht, die sie nicht isolirt oder als ein Kalisalz betrachtet haben, aber von der sie fanden, dass sie mit dem emulsionsartigen Theil des Senfs Senföl bildet. Es ist nicht das Sinapisin, welches Senföl giebt, aber dieses wird durch den emulsionsartigen Körper ebenfalls verändert und in eine bittere Substanz verwandelt. Diese Versuche enthalten sicherlich den Schlüssel

---

*) Comptes Rend. 2 Sem. pag. 817.

für die Erklärung der Metamorphosen der Bestandtheile des Senfs, welche E. Simon (Jahresber. 1840 S. 500) beschrieben hat.

Krystalle aus Spiritus cochleariae.

Herberger*) hat eine Art Stearopten untersucht, das sich aus Spiritus cochleariae abgesetzt hatte. Das flüchtige Oel dieser Pflanze gehört ebenfalls zu den schwefelhaltigen flüchtigen Oelen. Das Stearopten bildete prismatische, zugespitzte Nadeln, war geruchlos und schmeckte wärmend. Erhitzt verflüchtigte es sich mit einem reizenden Meerrettig-Geruch, und Silber wurde in den Dämpfen geschwärzt. Schwefelsäure löste es mit grünlicher Farbe auf, Salpetersäure entwickelte damit den Geruch nach Bittermandelöl. Salzsäure und Kalihydrat lösten es ohne Veränderung auf.

Campheröl.

Durch Anbohren des Campherbaums auf Sumatra bekommt man ein daraus fliessendes, flüchtiges Oel, welches von Martins**) genauer untersucht worden ist. Es wird dort in grösserer Menge erhalten, als es consumirt wird und hat daher einen geringen Handelswerth. Es wird in zugelötheten Bleiflaschen versandt. Das specif. Gewicht des rohen Oels ist $= 0{,}954$ bei $+ 18^{0}$. Es setzt in der Kälte Campher in Krystallen ab und lässt Campher zurück, wenn man es verdunstet. Es kann als Lösungsmittel für verschiedene Harze angewandt werden. Salpetersäure färbt es roth und verwandelt es zuletzt in Camphersäure. Essigsäure von 1,07 löst es zu einer gelben Flüssigkeit auf. Zufolge einer Analyse

*) Archiv der Pharmac. XVII. pag. 176.

**) Pharmac. Centralblatt. 1839. pag. 86.

gesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	83,018	20	83,611
Wasserstoff . .	11,352	32	10,919
Sauerstoff . . .	5,630	1	5,469.

Es ist schwierig von Campher völlig zu befreien. Das zu der Analyse angewandte Oel war aus dem rohen Oel durch Destillation, mit Zurücklassung von $^2/_3$, erhalten worden. Der Rückstand erstarrte von Campher-Krystallen. Von diesem $^1/_3$ wurde wieder $^1/_{10}$ abdestillirt und dies für die Analyse angewandt. Es hatte 0,91 specif. Gewicht und verflüchtigte sich ohne Zurücklassung von Campher. Wenn es angenommen werden kann, dass es frei von Campher war, so würde die Analyse darlegen, dass es ein niedrigerer Oxydationsgrad des Radicals vom Campher ist. Der Campher ist $= C^{10}H^{16} + O$, das Oel $= 2C^{10}H^{16} + O$. Liebig*) bemerkt bei Anführung einer von Mulder mit dem campherhaltigen Oel angestellten Analyse, dass Macfarlane in seinem Laboratorium das von Martius und Ricker erhaltene Resultat bestätigt habe und dass es ihm geglückt sei, das Oel mit Salpetersäure zu Campher zu oxydiren.

Martius und Ricker fanden, dass sich das Campheröl mit Salzsäure zu einem dicken wachsgelben Oel verbindet, welches in der Luft raucht, woraus aber der Überschuss von Salzsäure mit Wasser ausgezogen werden kann, so dass es neutral wird. Es löst sich dabei ein wenig in

*) Annal. der Pharmac. XXXI. p. 72.

Wasser, kann aber mit Chlorcalcium abgeschieden werden. Aus seiner Lösung in Alkohol fällen Silbersalze und Quecksilberoxydulsalze daraus die Salzsäure. Das Oel verbindet sich auch mit Chlor unter Entwickelung von Salzsäure, aber das durch Auswaschen mit Wasser von Chlor und Salzsäure befreite Product ist dem salzsauren Campheröl ganz ähnlich.

Campher.

De la Lande*) hat angegeben, dass Campher durch concentrirte Schwefelsäure, im Überschuss angewandt, innerhalb einer Stunde in ein Oel verwandelt wird, das dieselbe Zusammensetzung wie der Campher hat und bei $+ 200^{0}$ kocht. Durch wiederholte Destillation über Kalihydrat wird es wieder in krystallisirten Campher verwandelt. Durch Destillation über wasserfreier Phosphorsäure wird es in Camphèn $= C^{10}H^{14}$ verwandelt.

Hiernach erklärte er sogleich, dass das natürliche Campheröl, wie Dumas vorausgesehen habe, nichts anders sei, als derselbe flüssige Campher, der durch Rectification über Kalk in krystallisirten Campher verwandelt wird. Wir haben im Vorhergehenden gesehen, wie es sich damit verhält.

Er hat ferner gefunden**), dass sich das Camphèn mit Schwefelsäure zu einer eignen Säure verbindet, die aus $C^{20}H^{28}\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$ besteht, welche krystallisirt erhalten werden kann, und welche mit Baryterde und Bleioxyd krystallisirende Salze giebt.

Tonka-Stearopten.

De la Lande***) giebt ferner an, dass das

*) L'Institut, 1839, No. 307. p. 399.

**) Comptes Rend. 2 Sem. 1839. pag. 608.

***) Poggendorff's Annal. XLVI. pag. 45.

Stearopten aus den Tonkabohnen (Coumarin), welches aus $C^{18}H^{14}O^{4}$ besteht, bei der Behandlung mit Kali in Überspiraeasäure $= C^{14}H^{10}O^{5}$ (Jahresb. 1840 S. 514) metamorphosirt werde; wozu aber die 4 Atome CH, welche sich dabei abscheiden, verwandt werden, ist nicht angeführt worden.

Anemonin. Das Anemonin ist von Löwig *) analysirt worden. Er giebt an:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	55,60	54,80	7	55,05
Wasserstoff	4,36	4,24	6	3,85
Sauerstoff	40,04	40,96	4	41,16.

Diese Analysen stimmen schlecht mit der Rechnung. Ein Überschuss von 0,4 bis 0,5 Procent Wasserstoff ist ausserordentlich. Er würde unter den Producten der Analyse 4 Procent Wasser zuviel, folglich 3½ Procent Sauerstoff voraussetzen, die in die Berechnung nicht aufgenommen werden konnten, dagegen aber hat die Analyse weniger Sauerstoff gegeben, als die Formel. $C^{7}H^{7}O^{4}$ würde besser zu der Analyse passen, wenn eine solche Formel einige Wahrscheinlichkeit hätte.

Helen. Gerhardt *) hat das Helen, oder das Stearopten, welches aus der Alantwurzel, der Wurzel von Inula Helenium, durch Destillation mit Wasser erhalten wird, untersucht. Er zieht es mit concentrirtem Alkohol aus der frischen Wurzel, wobei es nach der Abdestillirung des Alkohols aus der rückständigen Flüssigkeit anschiesst, und dann durch Umkrystallisirung mit Alkohol gereinigt wird. Aus der trocknen Wurzel wird es weit schwieriger rein erhalten. Es krystallisirt

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXXII. p. 163.

auf Wasser, schmilzt bei $+72^0$, erstarret dann wieder krystallinisch, kocht zwischen $+275^0$ und $+280^0$, aber es kann sublimirt werden, ohne dass es kocht, wodurch es theilweise zersetzt wird. Nach starker Erhitzung krystallisirt es nicht mehr beim Erkalten, sondern es sieht dann wie Colophon aus. Alkalien wirken nicht darauf. Durch Chlor und Säuren erleidet es Veränderungen. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	77,98	15	77,92
Wasserstoff . . .	8,62	20	8,41
Sauerstoff . . .	13,50	2	13,67.

$= C^{15}H^{20}O^{2}$. Atomgewicht = 1471,4.

Dumas hatte es vorher analysirt und 76,9 Kohlenstoff, 8,8 Wasserstoff und 14,3 Sauerstoff gefunden, wonach er die Formel $C^{15}H^{18}O^{2}$ berechnete. Aber diese Formel, welche um 0,67 von 1 Procent Wasserstoff zu viel von der Analyse abweicht, ist offenbar unrichtig.

Das Helen wird von concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe aufgelöst. In der Wärme schwärzt sich das Gemisch mit dem Geruch nach schwefliger Säure. Von wasserfreier Schwefelsäure wird es in der Kälte dunkelroth, fast schwarz, aber ohne Entwickelung von schwefliger Säure. Wasser scheidet eine harzähnliche Substanz ab, die nicht mehr Helen ist. Die saure Flüssigkeit giebt nach der Sättigung mit kohlensaurer Baryterde ein in Wasser lösliches Salz von helenschwefelsaurer Baryterde, das jedoch nicht das Verdunsten verträgt, sondern ein Harz absetzt, vermischt

mit schwefelsaurer Baryterde. Bei der Destillatio
mit Schwefelsäure geschieht keine solche Um
setzung, wie bei dem Campher, sondern das He
len wird dabei zerstört. Bei der Behandlung mi
Salpetersäure wird das Helen unter Entwickelung
von Stickoxydgas in einen anderen Körper ver
wandelt. Man unterbricht die Einwirkung de
Säure, wenn ein Tropfen der sauren Flüssigkeit
in Ammoniak keinen Niederschlag mehr giebt.
Dann wird sie mit Wasser vermischt, welches
einen gelben Niederschlag giebt, den man abwäscht,
in Alkohol auflöst und diese Lösung in Wasser
tropft (nicht umgekehrt), wobei der gelbe Körper
reiner niederfällt. Es ist *Nitrohelenin* genannt
worden, vielleicht richtiger *Helensalpetersäure*.
Getrocknet bei + 100° ist er eine gelbe, pulver-
förmige Masse, nicht flüchtig, wenig *löslich in*
Wasser, löslich in Alkohol, Essigsäure und Sal-
petersäure, welche letztere ihn beim Kochen zu-
letzt in Oxalsäure verwandelt. Er giebt mit den
Alkalien lösliche, röthliche Salze, aus denen ihn
Säuren gallertartig fällen, worauf er nach dem
Abwaschen und Trocknen durchscheinend und
granatroth wird. Mit geschmolzenem Kalihydrat
entwickelt er Ammoniak. Nach einer sehr un-
vollständigen Analyse berechnet er die Zusammen-
setzung zu $C^{15}H^{18}N^{2}O^{6}$.

Das Helen verbindet sich erst beim Schmelzen
in gelinder Wärme mit Chlor, dabei entwickelt
sich Salzsäure und die Masse verdickt sich. Wenn
sich keine Salzsäure mehr bildet, wird der Rück-
stand in wenigem kochendem Alkohol aufgelöst,
aus dem dann die neue Verbindung in gelben
Flocken niederfällt, die, bei + 100° getrocknet,

zusammengesetzt gefunden wurden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	48,10	15	48,6
Wasserstoff .	5,42	20	5,3
Sauerstoff . .	9,18	2	8,6
Chlor	39,10	4	37,5.

Diese Analyse kann unmöglich richtig sein. Die Beobachtung, dass bei der Einwirkung des Chlors auf geschmolzenes Helen Salzsäure entwickelt wird, setzt eine Veränderung in dem Wasserstoffgehalt voraus. Die Analyse giebt dagegen ein unverändertes Helen, verbunden mit 2 Äquivalenten Chlor, an. Dessen ungeachtet rühmt Gerhardt seine Analyse als einen Beweis der Richtigkeit der Dumas'schen Substitutions-Speculationen. Die neue Chlorverbindung giebt beim Erhitzen Salzsäuregas aus und lässt einen harzähnlichen Körper zurück, der noch Chlor enthält. Im Übrigen beschreibt er sein Chlorhelen auf folgende Weise: Es ist ein gelbes Pulver, leichter als Wasser, brennt mit grünlicher Flamme, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, mehr in kochendem, woraus es grösstentheils wieder niederfällt, und löslich in Äther, nach dessen Verdunstung es als eine zähe Masse zurückbleibt. Giebt bei der trocknen Destillation mit ungelöschtem Kalk Naphtalin. Bei der trocknen Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure wird ein ölähnlicher Körper erhalten, der, gereinigt von Helen anfänglich mit rauchender Schwefelsäure und darauf mit Wasser, leichter ist als Wasser, schwach acetonähnlich riecht, scharf und brennend schmeckt, bei + 500° kocht, auf Papier einen Fettfleck macht und in der Wärme

durch Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzt wird. Die Analyse gab 90,58 Kohlenstoff und 10,37 Wasserstoff bis 91,20 Kohlenstoff und 8,87 Wasserstoff, was er berechnet zu $C^{15}H^{16}$ (= 91,8 Kohlenstoff und 8,2 Wasserstoff), was jedoch bei dem Minimum von Wasserstoff 0,67 von einem Procent Wasserstoff mehr gegeben hat, als die Rechnung, was aber mit der wahrscheinlich richtigen Voraussetzung übereinstimmt, dass die Phosphorsäure 2 Atome Wasser aus 1 At. Helen weggenommen habe.

Harze. Terpenthinarten.

Über die im Handel vorkommenden Terpenthinarten hat Guibourt*) eine ausführliche und gute Abhandlung mitgetheilt, da sie aber mehr die Abstammung derselben und die Erkennungs-Merkmahle im Handel betrifft, so begnüge ich mich damit, hier auf die Abhandlung zu verweisen.

Harz von Pinus maritima.

Laurent**) hat das Harz von Pinus maritima beschrieben. Er hat zu seinen Versuchen das rohe, noch weiche Harz (Galipot) angewandt, welches in den sogenannten Landes, in der Gegend von Bordeaux, gewonnen wird. Man zieht daraus mit kaltem Alkohol das Alphaharz, welches mit Terpenthinöl vermischt ist, löst den Rückstand in kochendem Alkohol, aus dem sich dann beim Erkalten eine Menge von krystallisirtem Betaharz in feinen, rechtwinkligen Prismen absetzt. Diese Krystalle sind das elektronegative Harz, welches

Pimarsäure.

er *Acide pimarique*, *Pimarsäure*, nennt (gebildet aus den ersten Sylben der Namen des Baums). Sie ist farblos, schmilzt bei + 125° und erstarrt zu einer farblosen, durchscheinenden, glasähn-

---

*) Journ. de Pharmac. XXV. pag. 477.

**) Comptes Rend. 1839. 2 Sem. pag. 797.

lichen Masse. Beim ersten Blick stimmen diese Versuche vollkommen mit den Harzen der gewöhnlichen Pinusarten überein; aber das krystallisirte Betaharz bildet hier rechtwinklige Prismen, während dagegen das gewöhnliche, Unverdorben's Silvinsäure, wenn anders die Bestimmungen richtig sind, rhombische Prismen mit zwei viel breiteren Seiten bildet.

Die Pimarsäure ist im Übrigen nach Laurent's Analyse isomerisch mit der Silvinsäure und sie besteht aus $C^{40}H^{60}O^{4}$. Die krystallisirte Pimarsäure bedarf zu ihrer Auflösung 10 Theile Alkohol, die geschmolzene glasähnliche löst sich in gleichen Theilen Alkohol, aber sie setzt sich in der Lösung bald in die krystallinische um und schiesst dann wieder daraus an.

Pyromarsäure.

Sie lässt sich im luftleeren Raum überdestilliren, ohne dass sie sich in Betreff ihrer Zusammensetzung verändert, und das Übergegangene sieht nach dem Erstarren vollkommen wie Pimarsäure aus. Wird es aber in kochendem Alkohol aufgelöst, so schiesst es aus der Lösung in dreiseitigen Tafeln an, und wird es mit Bleioxyd verbunden, so krystallisirt das Bleisalz in vierseitigen Nadeln, während dagegen das pimarsaure Bleioxyd nicht krystallisirt. Die destillirte Säure ist *Pyromarsäure*, *Acide Pyromarique* genannt worden. Sie ist in geschmolzenem Zustande eben so leichtlöslich in Alkohol, wie die vorhergehende, auch ist sie damit vollkommen isomerisch.

Die Natur der Pimarsäure wird leicht verändert. Wird sie in krystallisirtem Zustande in einer verkorkten Flasche einige Monate lang dem Sonnenlichte ausgesetzt, so wird sie undurchsich-

andere Eigenschaften: Sie ist leichtlöslich in Alkohol und krystallisirt nicht mehr daraus, bekommt durch Umschmelzen ihre früheren Eigenschaften nicht wieder; aber die Zusammensetzung ist unverändert geblieben. Auch wenn die Pimarsäure in Schwefelsäure aufgelöst und daraus durch Wasser wieder gefällt wird, so hat sie sich mit Wasser verbunden, aber sie ist nicht mehr Pimarsäure und giebt bei der Destillation im luftleeren Raume keine Pyromarsäure.

Pimaron.

Wird die Pimarsäure beim gewöhnlichen Luftdruck destillirt, so geht sie ebenfalls über, aber es verwandelt sich nur ein Theil davon in Pyromarsäure, ein anderer Theil verwandelt sich unter Abgabe von Wasser in einen ölähnlichen Körper, den Laurent *Pimaron* nennt, und welcher nach seiner in Formeln aufgestellten Angabe besteht aus:

1 Atom Pimarsäure	$= 40C + 60H + 4O$
Von der 2 At. Wasser abgehen	$4H + 2O$
lässt übrig das Pimaron . .	$= 40C + 56H + 2O$,

was dann 1 oder vielleicht am wahrscheinlichsten 2 Atome ausmacht.

Azomarsäure.

Wird die Pimarsäure mit Salpetersäure behandelt, so verwandelt sie sich in ein nicht krystallisirendes, elektronegatives Harz, welches Bestandtheile von der Säure aufgenommen hat, und welches er *Azomarsäure*, *Acide azomarique*, nennt, deren Zusammensetzung er $= C^{20}H^{18}N^{5}O^{6} + 2\dot{H}$ betrachtet. Die ungerade Zahl für den Stickstoff scheint jedoch auszuweisen, dass diese Analyse etwas zu wünschen übrig gelassen hat. Da die Arbeit in ihrer Vollständigkeit erst künftig herausge-

geben werden wird, so werde ich wohl wieder darauf zurückkommen.

Kopal.

Gieseke*) hat in einer Abhandlung über die Abstammung des Kopals und des Dammarharzes einige brauchbare Angaben über die technische Anwendung dieser Harze mitgetheilt. Der westindische und afrikanische Kopal wird zur Darstellung eines Firnisses am besten auf die Weise aufgelöst, dass man ihn zu einem feinen Pulver reibt, dieses in einem steinernen Mörser oder zinnernen Kessel mit 9 Theilen Terpenthinöl und 3 Theilen wasserfreien Alkohol umrührt, bis es sich ganz darin aufgelöst hat, und dann den Firniss in einem verschlossenen Gefäss sich klären lässt. Zuweilen lässt dieser Kopal bedeutend viele unlösliche Theile zurück. Gieseke schreibt dies einer unvollkommenen Austrocknung zu und giebt an, dass man dann den Kopal vollkommen verbessern könne, wenn man ihn in Pulverform ein Paar Monate lang bei gelinder Ofenwärme oder in der Sonne trockne. Die Ursache dürfte jedoch vielmehr darin zu suchen sein, dass das Deltaharz und Epsilonharz des Kopals, welche dem Lösungsmittel wiederstehen, durch die Einwirkung der Luft allmälig in Alphaharz, Betaharz und Gammaharz verwandelt werden, die löslicher sind.

Der ostindische Kopal kann auf diese Weise nicht aufgelöst werden, und er besitzt die Eigenschaft der fossilen Harze, sich ohne vorhergehende Schmelzung nicht aufzulösen. Zu diesem Zweck muss man ihn in erbsengrosse Stücke zerstossen, so genau wie möglich mit Terpenthinöl durchfeuch-

*) Archiv der Pharmac. XVIII. p. 186.

fäss über gelindem Feuer unter beständigem Umrühren erhitzen, bis er völlig flüssig geworden ist. Dann vermischt man ihn, ebenfalls unter fortwährendem Umrühren, mit $^1/_5$ vom Gewicht des Kopals stark erhitztem Leinölfirniss und, wenn sie mit einander wohl verbunden sind, mit der $1^3/_4$ bis doppelten Gewichtsmenge des Kopals Terpenthinöl.

Das Dammarharz wird am besten zu Lackfirnissen angewendet, indem man 3 bis $3^1/_2$ Theile davon in zwei Theilen wasserfreiem Alkohol und 4 Theilen Terpenthinöl auflöst. Man kann auch 1 Th. Alkohol und 5 Th. Terpenthinöl nehmen, aber die ersteren Verhältnisse geben eine härtere Lakirung. Die Lösung geschieht ohne Wärme, wenn sie nicht schneller und im Grossen gemacht werden soll, wo sie durch gelinde Wärme beschleunigt wird. Am besten ist es, das Harz in 1 Th. Terpenthinöl in der Wärme aufzulösen und dann den Alkohol und übrigen Terpenthinöl zuzusetzen.

Harze der Benzoë.

Van der Vliet*) hat die drei Harze analysirt, welche in der Benzoë enthalten sind. Er scheidet sie auf folgende Weise: Das Benzoëharz wird einige Male mit einer Lösung von kohlensaurem Natron ausgekocht, worin sich die Benzoësäure und das Gammaharz auflösen. Das ungelöst gebliebene Harz wird gewaschen, getrocknet und mit Äther ausgezogen, worin sich das Alphaharz auflöst und das Betaharz zurückbleibt. Dies ist derselbe Process, welchen Unverdorben angewandt hat.

Die Kalilösung des *Gammaharzes* wird ko-

*) Bullet. des Sc. Phys. et Nat. en Neerlande. I, 208.



zoësäure grösstentheils aufgelöst bleibt und mit der Flüssigkeit abgegossen wird. Das gefällte Harz wird gewaschen, getrocknet, pulverisirt und so lange mit Wasser ausgekocht, als dieses noch Benzoësäure daraus auflöst. Es muss mehrere Male pulverisirt und auf's Neue ausgekocht werden. Wenn es rein ist, so schmilzt es bei +180°. Er hat diese Harze in Mulder's Laboratorium analysirt, und der letztere hat darauf die Analysen wiederholt. Ich werde das Resultat von beiden anführen:

	v. d. Vliet		Mulder	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	75,01	75,16	75,17	30	75,36
Wasserstoff	8,54	8,35	8,57	40	8,20
Sauerstoff	16,45	16,49	16,26	5	16,44,

$= C^{30}H^{40}O^{5}$. Atomgewicht = 3042,64. Nach Versuchen werden 100 Theile Gammaharz von 45,53 Th. Bleioxyd gesättigt, und das danach berechnete Atomgewicht ist = 3062,81. Da in der Analyse der Wasserstoffgehalt grösser ist, als die Analyse voraussetzt, ohne dass sich auch ein Überschuss in dem Sauerstoffgehalt zeigt, so kann die Berechnung schwerlich richtig sein, weil jeder Überschuss von Wasserstoff, der von unvollständig abgeschiedener Feuchtigkeit herrührend betrachtet wird, einen 8 Mal so grossen Überschuss von Sauerstoff voraussetzt.

Das *Betaharz*, welches nach dem Ausziehen des Alphaharzes mit Aether zurückbleibt, wird in kochendem Alkohol aufgelöst, wobei mechanisch eingemengte Unreinigkeiten zurückbleiben, die Lösung kochendheiss filtrirt, worauf sie beim Erkalten ein wenig von einem harzähnlichen Körper

Nachdem dieses abgeschieden worden ist, befindet sich in der Lösung das Betaharz, welches nach der Abdestillirung des Alkohols rein erhalten wird. Die angestellten Analysen mit diesem Harz waren mehr abweichend, in Folge der Schwierigkeiten, dasselbe völlig rein darzustellen. Ich will von den 6 Analysen, die v. d. Vliet angestellt hat, die anführen, welche am meisten und am wenigsten Wasserstoff gegeben haben:

	v. d. Vliet		Mulder	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	72,15	71,50	72,77	40	72,24
Wasserstoff	6,24	6,73	6,88	44	6,48
Sauerstoff	21,61	22,15	20,35	9	21,28.

$C^{40}H^{44}O^{9}$ giebt das Atomgewicht = 4231,949. Nach der Zusammensetzung der Bleiverbindung variirte es zwischen 3877,7 und 4379,8, was also von der Schwierigkeit herzurühren scheint, sie rein darzustellen.

Das *Alphaharz* wird aus der Ätherlösung erhalten, nach deren Verdunstung es einige Zeit erhitzt werden muss, um so wohl den Äther als auch das flüchtige Oel des Benzöeharzes daraus auszutreiben. Es wurden damit 8 Analysen angestellt, die alle um das berechnete Resultat schwanken.

	v. d. Vliet	Mulder	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	72,96	72,77	70	73,56
Wasserstoff	7,25	6,88	84	7,20
Sauerstoff	19,79	20,35	14	19,24.

Der niedrigste Kohlenstoffgehalt bei v. d. Vliet's Versuchen war = 72,81 und der höchste = 73,9; der niedrigste Wasserstoffgehalt = 7,08 und der höchste 7,37. Die Analyse der Bleioxydverbindung stimmte einigermassen gut damit überein,



dass der Sauerstoff des Bleioxyds $\frac{1}{14}$ von dem des Harzes ist. Das nach der Analyse berechnete Atomgewicht ist = 7274,589 und das aus der Analyse des Bleisalzes hergeleitete = 7214,20.

Das Alphaharz ist jedoch nach v. d. Vliet's Versuchen nicht ein einziges organisches Oxyd, sondern es ist eine chemische Verbindung von 1 Atom Betaharz mit 1 Atom Gammaharz, und diese chemische Verbindung ist das Benzoëharz. Wird das Harz hinreichend wiederholt mit kohlensaurem Kali gekocht, so wird das Alphaharz bis zu dem Grade zersetzt, dass zuletzt nichts davon mit Äther auszuziehen übrig bleibt, und das Kali eine um so viel grössere Menge von dem Gammaharz und um so viel mehr Betaharz zurückgelassen hat.

Dies erkennt man ausserdem, wenn man die Zusammensetzung des Alphaharzes mit der der beiden anderen Harze vergleicht, denn

1 Atom Gammaharz $= 30\,C + 40\,H + 5\,O$
1 Atom Betaharz $= 40\,C + 44\,H + 9\,O$

geben 1 Atom Alphaharz $= 70\,C + 84\,H + 14\,O$.

Das Alphaharz ist also als eine Art Doppelsäure zu betrachten, in welcher die eine von den Säuren ihre Sättigungscapacität ganz verloren hat.

Ich habe angeführt, dass die berechnete Zusammensetzung des Gammaharzes nicht recht gut mit der Analyse übereinstimme. Da dieses Harz am wahrscheinlichsten einigermassen rein erhalten wird, so liegt einiger Werth darauf, die berechnete Zusammensetzung desselben mit der Analyse in Harmonie zu bringen. Folgende Darstellung zeigt eine bessere Übereinstimmung:

Kohlenstoff .	75,01	30	75,057
Wasserstoff . .	8,54	42	8,577
Sauerstoff . .	16,45	5	16,366

$= C^{30}H^{42}O^{5}$; Atomgewicht = 3055,206. Die[s]
Veränderung verhindert das beobachtete Verhäl[t-]
niss nicht, dass das Alphaharz aus 1 Atom vo[n]
jedem der beiden anderen Harze bestehen kan[n,]
denn das Betaharz enthält aller Wahrscheinlic[h-]
keit nach 2 Atome Wasserstoff weniger, als v. d[er]
Vliet's Formel aufgenommen hat, wie folgend[e]
Berechnung ausweist:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	72,15	40	72,46
Wasserstoff.	6,24	42	6,21
Sauerstoff . .	21,61	9	21,33.

Die Summe von diesen macht also dieselb[e]
Anzahl von Atomen aus, wie in dem Alphaharz[e.]
Ausserdem beweisen die relativen Atomzahle[n]
in der Analyse des Alphaharzes schwerlich etwas,
da die Versuche um mehr als um die Quantitäte[n]
variiren, die von ein Paar Atomen Wassersto[ff]
mehr oder weniger ausgemacht werden. Selbs[t]
die 9 Atome Sauerstoff in dem Betaharze schei-
nen dafür zu sprechen, dass vielleicht auch die-
ses Harz aus zwei organischen Oxyden bestehe.
Die Schwierigkeit, die beiden letzteren Harze in
einem absolut reinen Zustande darzustellen, wird
vielleicht hinderlich sein, diese Frage auf einen
völlig sicheren Fuss zu bringen.

Elemi.

Bei den Verhandlungen von Hess über den
krystallisirenden Theil des Elemiharzes, welche
im letzten Jahresberichte, S. 492, angeführt wor-
den, erwähnte ich, dass H. Rose einerseits



Resultate erhalten habe, welche Hess's Formel bestätigen, und anderseits Resultate, welche davon abweichen; ohne dass die eigentliche Ursache davon damals ausgemittelt worden war. Rose *) hat darauf seine Untersuchung ausführlich mitgetheilt und gezeigt, dass, wenn man eine Lösung des vollkommen krystallisirten Elemiharzes in Alkohol langsam verdunsten lässt, neben Krystallen auch eine amorphe glasige Harzmasse zurückbleibt, die bei der Analyse weniger Kohlenstoff und mehr Sauerstoff giebt, als das krystallisirte Harz, auch wenn es bei + 100° getrocknet worden ist, und, wiewohl diese Masse keineswegs frei von einer veränderlichen Menge von Krystallen erhalten werden konnte, so zeigte es sich doch, dass, wenn man nach dem erhaltenen Kohlenstoffgehalt die Quantität des Harzes berechnet, Sauerstoff und Wasserstoff überschüssig bleiben in dem Verhältniss, wie sie Wasser bilden, woraus Rose schliesst, dass das krystallisirte Harz während der langsamen Verdunstung Wasser chemisch binde, und dass die ungleiche Einmischung von diesem Hydrat die Ursache der variirenden analytischen Resultate sei.

Über die unterscheidenden Eigenschaften des glasigen Harzes von dem krystallisirten, und über die Möglichkeit, in einer Temperatur über + 100° Wasser auszutreiben, wurden keine Versuche angestellt. Rose's Analysen geben ein wenig mehr Wasserstoff, wie Hess's Formel voraussetzt, entsprechend der Formel $C^{40}H^{68}O$, was 2 Atome Wasserstoff mehr ist, wie Hess gefunden hat.

*) Poggend. Ann. XLVIII, 61.

Hess *) hat seine Formel mit 3 Analysen von Marchand vertheidigt, in welchen der Wasserstoffgehalt zu 11,59, 11,60 und 11,61 Procent ausgefallen ist. Die berechnete Zahl ist 11,53. Er fügt hinzu, dass er nicht bestreiten wolle, dass die Ursache, welche Rose zur Erklärung der Abweichungen in dem Resultat der Analysen angegeben habe, vielleicht richtig sein könne, aber dass der vermeintliche grössere Sauerstoffgehalt in Rose's Analysen auch wohl von Verlust durch unverbrannte Kohle herrühren möge, was er Rose selbst darzulegen überlässt, mit dem Hinzufügen, dass kein billig *denkender* Leser ihm eine solche Bemerkung verdenken werde. Hess hat sich hierin geirrt, denn es ist gerade der *denkende* Leser, welcher *unbewiesene*, wenn auch indirecte Beschuldigungen wegen schlecht gemachter Versuche, einem Gelehrten von anerkannter Geschicklichkeit und Gewissenhaftigkeit vorgeworfen, ernstlich missbilligt.

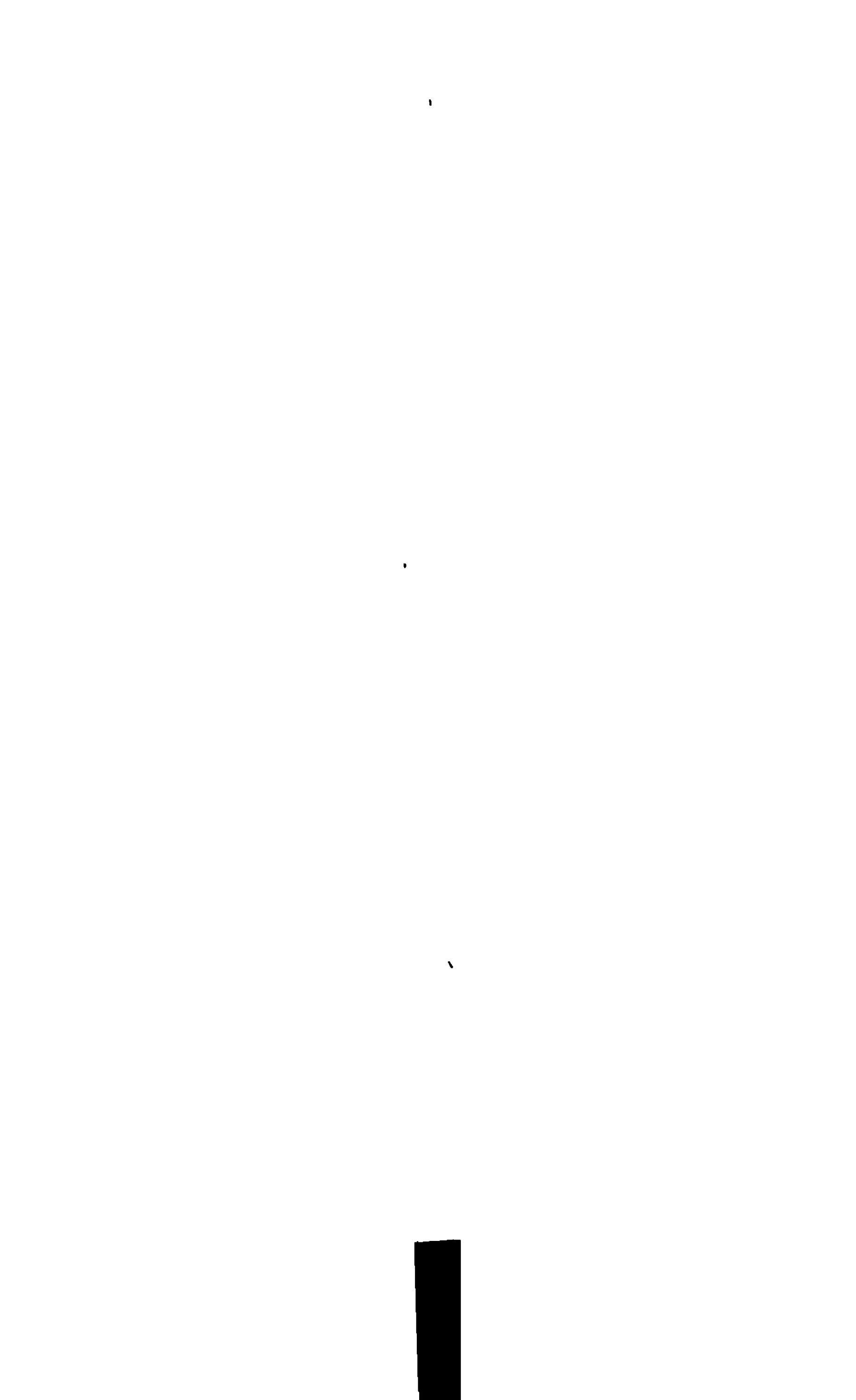
Natürliche Balsame.

Ich führte im letzten Jahresberichte, S. 490, die Resultate der Versuche von Fremy über den Perubalsam und Tolubalsam an. Diese sind nun umständlicher beschrieben worden **). Folgendes ist die Hauptsache davon:

Man löst flüssigen Perubalsam in kaltem Alkohol von ungefähr 0,833 specif. Gewicht und vermischt die Lösung mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol, so lange noch etwas Kaliresinat niederfällt. Die Flüssigkeit enthält dann, neben einem geringen Überschuss von Kalihydrat,

*) Poggendorff's Annal. XLIX. pag. 219.

**) Ann. de Ch. et de Phys. LX. p. 180, und Annal. der Pharmac. XXX. pag. 324.



Wasserstoffgas. Wir wollen zuerst die Veränderung ohne Beihülfe von Wärme betrachten. Das Cinnameïn, in der Kälte mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat vermischt, fängt bald an, sich damit zu verdicken, und nach 24 Stunden hat es sich damit zu einen seifeähnlichen Körper von angenehmen Geruch verbunden. Wird dieser in Wasser aufgelöst, so scheidet sich ein Oel ab, welches auf der Flüssigkeit schwimmt. Dieses Oel ist *Peruvin* genannt worden.

Das in der Flüssigkeit aufgelöste Kalisalz giebt, wenn die Flüssigkeit auf die bereits S. 292 angeführte Weise in der Wärme mit Salzsäure oder Schwefelsäure vermischt wird, beim Erkalten eine reichliche Menge von krystallisirter Zimmetsäure, deren Natur ausserdem durch die Analyse bestimmt wurde.

Peruvin. Das Peruvin ist ein öläbnliches Liquidum von angenehmen Geruch, kann destillirt werden, ist etwas löslich in Wasser, lässt sich mit Alkohol und Äther vermischen, giebt mit Salpetersäure, unter anderen, ein wenig Bittermandelöl und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	79,6	18	79,9
Wasserstoff . .	9,3	24	8,7
Sauerstoff . . .	11,1	2	11,4.

An und für sich betrachtet, bestätigt die Analyse allerdings nicht die Rechnung, denn 0,6 von 1 Procent Wasserstoff zu viel gehört zu solchen Fehlern, die unmöglich begangen werden können. Völlig lässt sich die Analyse keiner Formel nähern, aber besser stimmt sie mit der folgenden Berechnung:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	18	79,169
Wasserstoff . . .	26	9,333
Sauerstoff . . .	2	11,507.

Inzwischen dürfte keine von diesen Formeln als zuverlässig betrachtet werden können, so lange nicht die Analyse wiederholt worden ist.

Fremy stellt es nun als eine Wahrscheinlichkeit dar, dass die Metamorphose durch den Einfluss von Kalihydrat darin bestehe, dass 1 Atom Cinnameïn dabei in 2 Atome Zimmetsäure und 1 Atom Peruvin verwandelt werde, denn

2 Atome Zimmetsäure $= 36C + 28H + 6O$
1 Atom Peruvin $= 18C + 24H + 2O$

geben 1 Atom Cinnameïn . $= 54C + 52H + 8O$,

worauf er ohne Zweifel die vielatomige Formel für das Cinnameïn gegründet hat. Der geschickte Chemiker hat inzwischen bei dieser Gelegenheit nicht weniger als zwei Producte der Metamorphose übersehen, die später von Plantamour*) entdeckt worden sind. Ich habe bereits S. 291 die von Plantamour entdeckte Myroxylsäure angeführt, die bei der Zersetzung des Cinnameïns durch Kalihydrat neben der Zimmetsäure gebildet und nach der Ausfällung der letzteren durch Verdunstung der sauren Flüssigkeit erhalten wird. Das andere Product ist in dem, bei der Auflösung der Kaliverbindung in Wasser sich abscheidendem Oel enthalten, welches aus zwei verschiedenen Körpern besteht, von denen der eine die, von Fremy für das Peruvin angegebene Zusammensetzung hat, und welcher also die Flüs-

*) Annal. der Pharmac. XXX. pag. 341.

sigkeit ist, die er so genannt hat. Der andere aber ist flüchtiger wie Peruvin und ist eine Ätherart, nämlich zimmetsaures Aethyloxyd.

Plantamour destillirte die Auflösung von dem mit Kalihydrat behandelten Cinnameïn in Wasser und erhielt dabei zuerst eine ölartige Flüssigkeit, welche in dem gleichzeitig mit übergehenden Wasser niedersank, und darauf, als die Salzauflösung concentrirter wurde, eine weniger flüchtige Flüssigkeit, die auf dem Wasser schwamm, und zu deren völliger Überdestillirung es nöthig war, dem Salz, wenn es trocken zu werden anfing, mehrere Male nach einander ein wenig Wasser zuzusetzen und die Destillation fortgehen zu lassen. Die letztere von diesen Flüssigkeiten war Peruvin und die erstere die Ätherart. Durch wiederholte Destillationen suchte er, so viel wie möglich, die letztere von dem Peruvin zu scheiden und sie darauf durch Chlorcalcium von Wasser zu befreien.

Sie ist in Betreff ihrer physischen Eigenschaften vollkommen dem benzoësauren Aethyloxyd ähnlich, kocht bei + 205° und wird, wenn man sie mit einer sehr starken Lauge von Kalihydrat kocht, zersetzt in Alkohol, welcher weggeht, und in zimmetsaures Kali, welches zurückbleibt. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	75,87	22	75,362
Wasserstoff . .	7,39	24	6,707
Sauerstoff . . .	16,74	4	17,931.

Die Abweichungen, welche sich hier von der Rechnung zeigen, sind von der Art, dass sie von Peruvin herrühren können, von dem es kaum

durch Destillation vollkommen zu befreien sein dürfte. Da sich inzwischen die Analyse der Formel nähert und die Behandlung mit Kali die Natur der Verbindung darlegt, so kann man als erwiesen annehmen, dass die erhaltene Flüssigkeit in ihrer Reinheit die berechnete Zusammensetzung habe, denn

1 Atom Zimmetsäure $= 18C + 14H + 3O$
1 Atom Äthyloxyd . . $= 4C + 10H + O$

geben 1 Atom zimmetsaures
Äthyloxyd . . . . . . $= 22C + 24H + 4O.$

Hierbei ist es bemerkenswerth, dass sich das Aethyloxyd gebildet hat, ohne dass es ein Product von Alkohol ist, nicht gerade deshalb, weil eine solche Bildung nicht wahrscheinlich sein könnte, sondern deshalb, weil sie bis jetzt noch nicht beobachtet worden ist. So lange die relativen Quantitäten nicht bekannt geworden sind, in welchen, bei der Einwirkung des Kalis auf Cinnameïn, Zimmetsäure, Myroxylsäure, zimmetsaures Aethyloxyd und Peruvin gebildet werden, kann keine atomistische Darstellung von dem Verlauf der Metamorphose gegeben werden, zumal sich die richtigen relativen Atomzahlen in dem Cinnameïn nicht mit einiger Sicherheit aus den Analysen herleiten lassen.

Die Metamorphose des Cinnameïns durch Kalihydrat beim Kochen soll unter Entwickelung von Wasserstoffgas vergehen, wobei Fremy angiebt, dass auch das Peruvin zersetzt werde auf die Weise, dass aus 1 Atom Wasser und 1 Atom Peruvin 1 Atom Zimmetsäure und 12 Atome Wasserstoff in Gasform (oder 14 Atome nach der letzteren Formel) hervorgehen. Aus den Versuchen

sieht man nicht, dass dieses durch Auffangung und Untersuchung des Gases bestimmt worden sei, auch nicht, welchen Antheil die Entwickelung der brennbaren Alkoholdämpfe vielleicht bei der Beurtheilung des Resultats gehabt haben kann.

Metacinnameïn.

Fremy nennt den Körper, welcher aus einer Lösung des Cinnameïns in schwachem Alkohol bei der Abkühlung unter 0° anschiesst, *Metacinnameïn*. Dieses ist leicht schmelzbar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, vollkommen neutral. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	81,9	18	82,1
Wasserstoff . . .	6,0	16	5,9
Sauerstoff	12,1	2	12,0,

$= C^{18}H^{16}O^{2}$. Es verhält sich also zu der Zimmetsäure, wie das Bittermandelöl zu der Benzoësäure, und es ist Peruvin, von dem 8 oder 10 Atome Wasserstoff weggegangen sind. Gleichwie das Peruvin, wird es durch die Behandlung mit Kali unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Zimmetsäure verwandelt, gerade so wie das Bittermandelöl Wasserstoffgas und Benzoësäure giebt. Mit Chlor verbindet es sich zu einem Körper, der Chlor enthält, und welcher sich wahrscheinlich zu der Zimmetsäure verhält, wie das Chlorbenzoyl zu der Benzoësäure, aber für eine analytische Untersuchung wurde davon zu wenig erhalten.

Fremy hat auch das Harz in dem Perubalsam analysirt und es eben so zusammengesetzt gefunden, wie das aus Cinnameïn durch Schwefelsäure gebildete Harz $= C^{52}H^{60}O^{12}$. Ich habe bereits bemerkt, dass die Zahlen in dieser Formel zu

mischten Körper angesehen werden zu können. Stoltze hat ausserdem gezeigt, dass das Harz des Perubalsams aus zwei Harzen besteht, von denen das eine ungefähr 1/10 von dem Gewicht des anderen beträgt. Wahrscheinlich lässt sich dieses Harz bei genauerer Untersuchung auf gewöhnlichen Wegen in noch mehrere trennen. Fremy scheint mit der Analyse nicht mehr beabsichtigt zu haben, als zu zeigen, dass die mit der Zeit geschehende Verharzung des Balsams auf der Verwandlung des Cinnameïns beruhe, wobei das Harz durch Aufnahme der Bestandtheile von Wasser gebildet wird.

Tolubalsam.

Fremy hat dieselben Processe auch bei dem Tolubalsam verfolgt und ihn zusammengesetzt gefunden aus weniger Cinnameïn und demselben Harz, welches zufolge der Analyse 70,8 Kohlenstoff, 6,1 Wasserstoff und 23,1 Sauerstoff enthält. Danach bildet er für dieses Harz dieselbe Formel, wie für das aus dem Perubalsam. Er fügt hinzu, dass er das nach Unverdorben's Methode gereinigte Harz der Benzoë (ohne zu bemerken, welches von den 3 Harzen es war, die Unverdorben daraus abgeschieden hat) analysirt und zusammengesetzt gefunden habe aus 71,2 Kohlenstoff, 6,5 Wasserstoff und 22,3 Sauerstoff, was wieder auf das Genaueste mit den Harzen des Tolubalsams und Perubalsams übereinkommt. Vergleicht man damit Van d. Vliet's Analysen, so zeigt es sich, dass Fremy das Betaharz analysirt hat. Fremy's schöne und aufklärende Arbeit über diese beiden Balsame hat also noch zu vieles unausgeführt übrig gelassen, um sagen zu können, dass sie

einiger Vollständigkeit gebracht habe.

Styrax liquidus. Eduard Simon*) hat den Styrax liquidus untersucht. Er destillirte 20 Pfund davon mit 14 Pfund kohlensauren Natrons und 60 bis 70 Quart Wassers. Dabei erhielt er ungefähr 11 Loth

Styrol. eines flüchtigen Oels, welches er *Styrol* genannt hat. Es ist wasserklar, riecht wie der Storax und etwas nach Naphtalin, löst sich in Alkohol und Äther, und besteht nach Marchand's Analyse aus 92,46 Kohlenstoff und 7,54 Wasserstoff, d. h. es enthält Kohlenstoff und Wasserstoff zu gleichen Atomen. Der Luft ausgesetzt, verwandelt es sich allmälig in einen durchscheinenden, gallertartigen, zähen Körper, der nicht flüchtig ist und von dem der noch unveränderte Theil des Oels abdestillirt

Styroloxyd. werden kann. Diesen Körper nennt er *Styroloxyd*. Er hat seine Löslichkeit in Alkohol und Äther verloren und löst sich nur sehr unbedeutend in Terpenthinöl auf.

Wird das Styrol vorsichtig mit Salpetersäure behandelt, so verwandelt es sich in eine harzähnliche Masse, von der die saure Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand durch Waschen mit Wasser von freier Säure befreit werden kann.

Wird das Harz dann mit reinem Wasser destillirt, so geht ein flüchtiges Oel über, welches stark nach Zimmet riecht, äusserst brennend schmeckt und die Haut wie Senföl inflammirt. Dieses Oel schiesst dann in der Vorlage an, und seine Krystalle können nun von dem Wasser getrennt werden, welches sehr wenig davon aufgelöst behält.

*) Annal. der Pharmac. XXXI. pag. 265.

hol erhält man sie tafelförmig und von besonderer Schönheit; sie gehören zu dem ein- und einachsigen System. Simon nennt diese Krystalle *Nitrostyrol*. Im Übrigen bildet die Salpetersäure, ausser diesem Nitrostyrol und Harz, Benzoësäure (vermuthlich Benzoësalpetersäure) und Blausäure.

Nitrostyrol.

In dem Destillations-Gefäss, worin das Styrol von dem Storax abdestillirt worden ist, hat man eine Lösung von zimmetsaurem Natron in Wasser und eine grosse Menge in der Flüssigkeit nicht aufgelösten Harzes.

Die Flüssigkeit wird abgegossen, das Harz gewaschen, getrocknet, zu Pulver gerieben, in 18 bis 20 Theilen kochenden Alkohols von 0,825 aufgelöst und die Lösung von fremden Unreinigkeiten, die zurückbleiben, abfiltrirt. Darauf werden $^2/_3$ des Alkohols davon abdestillirt und der Rückstand an einen kalten Ort gestellt. Es setzt sich nun das Styracin daraus ab, welches schon früher von Bonastre entdeckt und beschrieben worden ist, in Gestalt von krystallinischen Körnern. Die obenaufstehende Harzlösung wird abgegossen, das Styracin ausgepresst und durch Waschen mit kaltem Spiritus von der Harzlösung befreit, bis es weiss geworden ist. Der Rückstand wird in der 6 bis 8 fachen Gewichtsmenge Äther aufgelöst, der ein wenig von einer Natronverbindung zurücklässt, und der Äther wieder abdestillirt, wobei das Styracin rein zurückbleibt. In Alkohol aufgelöst, wird es bei der Verdunstung in feinen, leichten Krystallfedern erhalten. Es ist farblos, geruch- und geschmacklos, aber auf die Zunge gelegt lässt es ein anhaltendes brennendes Gefühl

Styracin.

zurück. Schmilzt bei + 50°. Von Wasser wird es fast nicht aufgelöst, aber es schmilzt darin, wenn man es damit erhitzt, und wird beim Erkalten nicht krystallinisch. Es bedarf zu seiner Auflösung 3 Theile kochenden und 20 bis 22 Theile kalten Alkohols von 0,825 specif. Gewicht. Von kaltem Äther bedarf es nur 3 Theile zur Auflösung. **Das** Styracin verbindet sich mit Säuren und scheint eine Styracinschwefelsäure zu geben. Werden Styracin und Zimmetsäure in warmem Alkohol aufgelöst, so schiesst aus der Lösung eine krystallisirte Verbindung von beiden an, die schwerer löslich ist, als einer der Bestandtheile. Das Styracin soll aus 84,47 Kohlenstoff, 6,32 Wasserstoff und 9,21 Sauerstoff bestehen $= C^{24}H^{22}O^{2}$. Die Einzelheiten der Analyse sind nicht mitgetheilt worden.

Metamorphosen des Styracins. Mit *Salpetersäure* bringt es Bittermandelöl und Blausäure, mit *Schwefelsäure* und *chromsaurem Kali* Bittermandelöl hervor. Mit *Kalkhydrat* destillirt giebt es ein flüchtiges Oel, welches dieselbe Zusammensetzung hat, wie Benzin und Cinnamomin (Vergl. S. 307), welches aber von beiden in Betreff seiner Eigenschaften verschieden ist. Mit concentrirtem Natronhydrat giebt es in einem Destillations-Gefäss ein schweres flüchtiges Oel, während zimmetsaures Natron und ein Harznatron in der Retorte zurückbleiben. Das destillirte Oel hat den Namen *Styracon* erhalten. Es wird auch direct aus der Harzmasse erhalten, die bei der Destillation des Styrols zurückbleibt, wenn man sie mit Natronhydrat destillirt. Das Styracon sinkt in Wasser unter, riecht nach Zimmet-, Rosen- und Bittermandelöl, kocht bei + 220° (es ist nicht an-

Styracon.

der Reaumur'schen Skale), löst sich in 90 bis 100 Theilen kalten und in 30 Th. kochenden Wassers, wird aber durch zugesetztes Kochsalz daraus wieder abgeschieden.

Die Zimmetsäure, welche durch Zersetzung des Styracins mit Alkali erhalten wird, soll sehr schöne Krystalle geben, aber von anderer Form, wiewohl verwandt mit der Säure, die durch die Behandlung des Storaxes selbst mit kohlensaurem Natron erhalten wird; aber beide haben vollkommen einerlei Zusammensetzung.

Farbstoffe. Chelidoxanthin.

Probst*) hat aus Chelidonium majus einen eigenthümlichen gelben Farbstoff ausgezogen, welchen er *Chelidoxanthin* genannt hat. Er wird aus der Wurzel erhalten, die zur Gewinnung der darin enthaltenen Pflanzenbasen, vergl. S. 326, mit schwefelsäurehaltigem Wasser behandelt und darauf durch Auswaschen von aller freien Säure befreit worden ist, wenn man sie mit reinem Wasser auskocht und dieses Auskochen so lange mit neuem Wasser wiederholt, als dieses noch eine stärkere gelbe Farbe annimmt. Die Abkochungen werden mit essigsaurem Bleioxyd ausgefällt, wenn man dieses im Überschuss zusetzt. Die filtrirte Lösung wird durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, wobei sich der gelbe Farbstoff mit dem Schwefelblei vereinigt und damit niederfällt. Aus diesem wird er dann, nach vorheriger Auswaschung mit kaltem Wasser, durch kochendes Wasser ausgezogen, so lange sich dieses färbt. Die gelbe Lösung wird zur Trockne verdunstet, der

*) Annal. der Pharmac. XXIX. pag. 128.

Rückstand zu einem feinen Pulver gerieben, mit kaustischem Ammoniak und darauf mit Äther behandelt, welche beide fremde Einmischungen ausziehen. Der Rückstand wird mit wasserfreiem Alkohol behandelt, der aber in Menge angewandt werden muss. Das Chelidoxanthin löst sich darin auf, während eine braune, in wasserhaltigem Alkohol lösliche Substanz zurückbleibt. Der Alkohol wird abdestillirt und der Rückstand in der Kälte zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Ammoniak und zuletzt mit Äther behandelt; was dann ungelöst geblieben ist, ist der reine Farbstoff. Er hat folgende Eigenschaften: Er bildet eine gelbe, spröde Masse, lässt sich leicht zu Pulver reiben, schmeckt bitter, ist schwerlöslich in kaltem Wasser, leichter löslich in kochendem, und kann daraus durch freiwillige Verdunstung krystallisirt erhalten werden, indem er dann als eine krystallinische Rinde zurückbleibt. Löst sich leichter in wasserhaltigem Alkohol als in wasserfreiem und ist unlöslich in Äther. Die Lösungen sind intensiv gelb, sie werden schon durch sehr wenig stark gefärbt. Säuren und Alkalien verändern die Farbe nicht. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit gelbbrauner Farbe aufgelöst und dann nicht mehr durch Wasser oder durch Ammoniak daraus gefällt. Das Chelidoxanthin wird aus seiner Lösung in Wasser durch Eichengerbsäure *) gefällt. Auch eine concentrirte Lösung von Kalihydrat löst es nicht mehr auf als Wasser.

*) Es ist auffallend, dass diese Eigenschaft nicht zu seiner Reinigung angewandt wurde, anstatt des so beschwerlichen Processes, welcher nun angewandt worden ist.

pressten Saft dargestellt werden, wenn man ihn aufkocht, filtrirt, und die filtrirte Flüssigkeit auf die angeführte Weise mit essigsaurem Bleioxyd behandelt.

In den Blumen von Glaucium luteum fand Probst*) einen anderen gelben Farbstoff, welcher genau alle Charactère von Blattgelb, Xanthophyll, hatte.

Gefärbte Blumenblätter in Äther und Terpenthinöl.

Hünefeld**) hat gezeigt, dass Äther, wenn man in denselben gefärbte Blumenblätter von verschiedenen Pflanzen legt, die Eigenschaft besitzt, den Pflanzensaft aus den Blättern zu verdrängen, so dass derselbe in dem Äther als eine gefärbte Flüssigkeit niedersinkt, die, wenn man sie sogleich sammelt und eintrocknet, ihre Farbe behält, die aber meistens ausbleicht, wenn man sie unter dem Äther verweilen lässt. Terpenthinöl verdrängt den Pflanzensaft auch auf gleiche Weise, aber es zerstört die Farbe, so dass sich diese weder in dem Wasser noch in dem Oel wiederfindet. Vorher getrocknete Blumenblätter behalten ihre Farbe in wasserfreiem Terpenthinöl.

Rother Farbstoff in Peganum harmala.

Man hat angefangen, auf eine in der Krimm vorkommende Farbenpflanze, Peganum harmala***), aufmerksam zu werden, die einen rothen Farbstoff enthält, der sich auch ohne Beitzung auf Zeug befestigt und sehr beständig ist. Eine chemische Untersuchung der chemischen Eigenschaften des darin enthaltenen Farbstoffs ist jedoch noch nicht vorgenommen worden.

*) Annal. der Pharmac. XXXI. pag. 257.

**) Journ. für pract. Chemie. XVI. pag. 85.

***) Daselbst S. 81.

den gelben und nauseosen Bestandtheil der Rhabarber auszuziehen, so dass er dabei keine Zersetzung erleidet, die, wie er erklärt, mit dem Rheïn stattgefunden hat, welches unter Beihülfe von Salpetersäure dargestellt worden ist, indem dieses zwar die Farbe hat, aber weder den Geruch noch den Geschmack der Rhabarber besitzt.

Dulk schüttelt fein zerschnittene Rhabarber mit Ammoniak, welches vorher mit 4 Theilen Wasser verdünnt worden ist. Die Flüssigkeit wird blutroth und schleimig. Sie wird durch Leinewand filtrirt und darauf in einer offenen Schale mit kohlensaurer Baryterde digerirt, so lange sich noch Ammoniak entwickelt. Die Lösung, welche vor der Behandlung mit Baryterde Eisensalze grün färbte, in Folge eines Gehalts an Gerbsäure, zeigt dann diese Reaction nicht mehr. Sie wird filtrirt, wobei sie leicht durchgeht, indem sie ihre Schleimigkeit verloren hat. Die Baryterde, welche darin das Ammoniak ersetzt hat, wird nun mit Kieselfluorwasserstoffsäure ausgefällt, die Flüssigkeit filtrirt, zur Trockne verdunstet und die trockne Masse mit Alkohol von 0,802 specif. Gewicht, der vorher mit Ammoniakgas gesättigt worden ist, ausgezogen, wobei in dem Alkohol unlösliche Pflanzen-Stoffe zurückbleiben. Der Alkohol und das Ammoniak werden durch Verdunstung im Wasserbade abgeschieden, der Rückstand in Wasser aufgelöst und das gelbe veränderte Pulver, welches ungelöst zurückbleibt, mit schwachem Ammoniak gewaschen, um daraus auszuziehen,

*) Archiv der Pharmac. XVII. pag. 26.

was während der Verdunstung seinen Ammoniakgehalt verloren haben kann. Das Ungelöste ist dann die veränderte gelbe Masse, welche Geiger und Brandes Rheïn genannt haben, und welche sich zu dem eigentlichen unveränderten Rheïn verhält, wie ein Extractabsatz zu einem Extractivstoff.

Die Lösung wird mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag, welcher wie Florentinerlack roth ist, mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, ausgepresst, getrocknet, pulverisirt und in Alkohol von 0,820 specif. Gewicht mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Alkohollösung wird abfiltrirt und verdunstet, am besten über Schwefelsäure, wobei der Rückstand rothgelb und krystallinisch wird. Er ist nun der, die Rhabarber characterisirende Bestandtheil, welchem Dulk den Namen *Rheïn* giebt. Es ist eine rothgelbe Masse, die in der Luft schnell feucht und extractähnlich wird; es riecht dann, besonders beim Erwärmen, vollkommen wie die Wurzel, und schmeckt auch ganz wie diese. Gelinde erhitzt, schmilzt es anfangs, stösst dann einen gelben Dampf oder Rauch aus, von dem sich das ganze Zimmer mit dem Geruch der Rhabarber anfüllt, entzündet sich darauf und brennt mit leuchtender Flamme und Zurücklassung von Kohle, die zuletzt ebenfalls verbrennt ohne allen Rückstand. Das Rheïn ist löslich in Wasser, Alkohol und Äther, und diese Lösungen röthen Lackmuspapier. Am reichlichsten löst es sich in Alkohol von 0,833 bis 0,84. Die Lösungen sind gelb, aber eine sehr gesättigte Lösung in Alkohol ist rothgelb. Von Schwefelsäure wird es mit rothgelber Farbe aufgelöst, die durch Zusatz von Wasser gelb wird, wobei ein

getrennt werden, dass Äther die eine auflö mit Zurücklassung der anderen. Die in Äther unlösliche Säure nennt er *Litmylsäure* (Acide litmylique) und die in Äther lösliche *Erythrolsäure* (Acide erythroléique). Die erstere ist ein höherer Oxydationsgrad desselben Radicals, welches in der letzteren enthalten ist. Die Litminsäure enthält halb so viel Wasserstoff, wie die beiden anderen, und der fehlende Wasserstoff ist durch Sauerstoff ersetzt. Sie verbindet sich mit Wasser, Sauerstoffbasen, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Schwefelblei. Wird das Kalksalz dieser Säure destillirt, so geht ein rother Dampf über, der sich zu glänzenden Schuppen von grünlich rother Farbe condensirt. Diesen Körper hat er *Atmerythrin* genannt. Diese Angaben, welche für die Entdeckung Datum zu nehmen zum Zweck zu haben scheinen, enthalten weiter keine Einzelheiten, die man also noch zu erwarten hat.

Indigo. Über die Darstellung des Indigo's aus *Polygonum tinctorium*, welches man in Frankreich anzubauen angefangen hat, sind mehrere Versuche angestellt worden. Baudrimont*), Jaume de St. Hilaire**) und Colin***) haben gezeigt, dass die Blätter von dieser Pflanze 2 Procent Indigo enthalten, und dass dieser am besten daraus dargestellt wird, wenn man die Blätter mit kochendem Wasser infundirt, oder nach Colin ganz langsam mit Wasser erhitzt bis zu $+65^{0}$, dieses 2 bis 3 Mal wiederholt, dann ein wenig Schwefelsäure hinzumischt und die Flüssigkeit mit der

*) Journ. für pract. Chemie. XVI. pag. 180.

**) Daselbst S. 184.

***) Comptes Rend. 2 Sem. 1839. p. 774.

Oberfläche der Luft aussetzt, wobei der Indigo allmälig durch die Einwirkung der Luft niederfällt. Wird die Luft abgehalten, so fällt nichts Blaues nieder. Hierauf gestützt nehmen sie mit aller Wahrscheinlichkeit an, dass der Indigo in der Pflanze in ungefärbtem Zustande enthalten sei. Robiquet*) hat das Gegentheil davon zu beweisen gesucht. Derselbe behandelte 4 Pfund Blätter im Deplacirungs-Apparate mit ungefähr 3½ Kannen Äther, und erhielt eine blaue Ätherlösung, aus der ein wenig Indigo auskrystallisirte, und nach der Abdestillirung des Äthers bis auf $\frac{1}{20}$ Vol. Rückstand schoss noch mehr davon an, zusammen ungefähr 1 Gramm. Dieser Versuch beweist nur, was man vorher gewusst hat, dass nämlich der Äther viele atmosphärische Luft enthält, auf deren Kosten der blaue Indigo gebildet werden kann.

Vogel**) hat bemerkt, dass die Indigoschwefelsäure durch Äther und noch leichter durch Aldehyd gelb wird, und dass dann die blaue Farbe nicht wieder hergestellt werden kann. Dieselbe Beobachtung habe auch ich gemacht. Es ist nämlich die leichteste Methode, die blaue Säure in Flavinschwefelsäure zu verwandeln und sie bewirkt eine wirkliche Metamorphose des löslichen Indigblau's, die jedoch auch auf andere Weise erreicht werden kann.

Fritzsche***) hat bemerkt, dass bei der Zersetzung des Indigo's durch Salpetersäure in einem Destillations-Gefässe mit dem überdestillirenden sauren Wasser eine geringe Menge eines flüch-

*) Comptes Rend. 1839. 2 Sem. p. 191.

**) Journ. für pract. Chemie. XVI. p. 315.

***) Daselbst S. 508.

tigen Oels übergeht, das bald zu nadelförmigen Krystallen von schwefelgelber Farbe erstarrt. Es besitzt einen gewürzhaften Geruch, einen süsslichen und gewürzhaften Geschmack, ist leicht schmelzbar und kann unverändert überdestillirt werden. Es ist nicht so unbedeutend in Wasser löslich, besonders in warmem, und diese Lösung röthet Lackmuspapier. Es wird von Kalihydrat aufgenommen und bildet damit eine gelbe krystallisirende Kaliverbindung, die in Wasser leicht löslich ist und daraus bei der Verdunstung in Krystallen anschiesst. Es verbindet sich auch mit Ammoniak und giebt damit nach der Verdunstung eine gelbe, nicht krystallinische Verbindung. Einen Namen hat es noch nicht erhalten.

Über die Zusammensetzung und Metamorphosen des Indigo's durch Chlor ist eine Arbeit von Erdmann *) unternommen worden. Nach seinen Versuchen besteht der Indigo aus:

	Gefunden			Atome	Berechnet
Kohlenstoff	75,40	75,80	75,90	32	75,849
Wasserstoff	3,90	3,90	3,83	20	3,870
Stickstoff	10,57	10,65	20,27	4	10,978
Sauerstoff	10,13	9,65		3	9,303

$= C^{32} H^{20} N^4 + 3 O$. Atomgewicht = 3224,884.

Bekanntlich hat Dumas mehrere Male den Indigo analysirt und dabei die Formeln $C^{45} H^{30} N^6 O^6$,

*) Privatim freundschaftlichst mitgetheilt, nebst Proben der höchst merkwürdigen Verbindungen. Diese Nachrichten finden sich auch gedruckt mitgetheilt im Januarhefte der Annalen der Chemie und Pharmacie von F. Wöhler und J. Liebig für 1840 S. 129, wo der Verfasser nur in allgemeinen Ausdrücken anführt, dass seine Analysen des Indigblau's nahe mit Dumas's Formel übereinstimmen.

$C^{16}H^{10}N^2O^2$, mit einem Atomgewicht = 1622,44 gegeben. Prüft man die Analysen, so stimmen zwar die von Dumas und Erdmann in dem Gehalt von Wasserstoff und Stickstoff überein, aber sie weichen im Kohlenstoffgehalte von einander ab, denn Dumas fand im Minimo 71,94 und im Maximo 73,0 Procent Kohlenstoff. Seine letzte Formel setzt 73,567 Procent voraus. Erdmann's Analysen übersteigen im Kohlenstoffgehalte die von Dumas um 2,4 bis 2,9 Procent.

Nach meiner Erfahrung giebt es keinen Körper, der so schwierig rein darzustellen ist, wie der Indigo. Er wird von einer Menge von Stoffen begleitet, die wahrscheinlich Producte der Metamorphose desselben Pflanzenstoffs sind, der den blauen Farbstoff hervorbringt, und welcher in mehreren chemischen Eigenschaften ihn nachahmt und sich darin einmischt. Versucht man sich der Sublimation zu bedienen, so bekommt man Producte der trocknen Destillation, die sich eben so wenig vollkommen abscheiden lassen, und deren Vorhandensein auf das Resultat der Analyse einen solchen Einfluss hat, dass die erhaltenen Zahlen nicht mit einiger Sicherheit für die Bestimmung der Zusammensetzungsformel des Indigo's angewandt werden können. Für die Herausgabe der letzten deutschen Auflage meines Lehrbuchs der Chemie nahm ich eine Arbeit vor, die zum Zweck haben sollte, das Atomgewicht des Indigo's zu bestimmen und die mannigfaltigen Metamorphosen desselben auszumitteln. In ersterer Beziehung versuchte ich das Atomgewicht der Indigschwefelsäuren zu bestimmen. Sie ent-

halten eine Verbindung von 1 Atom wasserhaltiger Schwefelsäure mit 1 Atom Indigblau und 1 Atom wasserfreier Schwefelsäure auf eine solche Weise, dass die letztere ihre Sättigungscapacität verloren hat. Werden die beiden Atome Schwefelsäure von dem Atomgewicht der blauen Säure abgezogen, so würde der Rest das Atomgewicht des Indigo's sein. Auf diese Versuche habe ich mehrere Monate verwandt, ohne jemals dahin gelangen zu können, von den blauen Salzen, erhalten von verschiedenen Bereitungen, zwei Mal so nahe dasselbe Resultat zu bekommen, dass das eine als eine Bestätigung des anderen betrachtet werden konnte. Ich will hier einige Zahlenresultate mittheilen, um die Abweichungen zu zeigen. Für die Analysen wandte ich die Salze von Silber und Baryt an.

1. Die blaue Säure, deren Verbindungen mit Basen in Alkohol nicht löslich sind, und welche aus ihrer Auflösung in Wasser durch essigsaures Kali gefällt wird, gab nach der Analyse des Silbersalzes das Atomgewicht der Säure = 2094,1, 2013,2 und nach der Analyse des Barytsalzes = 1960,21, 2010,72 und 2356,8.

2. Die Säure, deren Salze in Alkohol löslich sind, und die nicht durch essigsaures oder schwefelsaures Kali ausgefällt wird, gab das Atomgewicht der Säure nach der Analyse des Barytsalzes = 2618,96, 2773,26, 2886,0, 3052,3 und 3336,62.

3. Die rothen, oder die phoenicinschwefelsauren Salze gaben grössere Atomgewichte, aber sie wurden stets eisenhaltig gefunden und das Resultat wurde dadurch noch unzuverlässiger.

Zieht man von den vorhergehenden Atomgewichten 1003,2, oder das Gewicht von 2 Atomen Schwefelsäure ab, so bleibt eine Zahl übrig, die sich Dumas's Atomgewicht nähert, die aber auf keinen Fall dem Atomgewicht nahe kommt, welches aus Erdmann's Analyse folgt. Dieser Gegenstand muss also noch ausgemittelt werden, denn ein Atomgewicht aus der unmittelbaren Berechnung der analytischen Resultate zu ziehen, ist im höchsten Grade unzuverlässig und irre führend.

Ich werde im Folgenden die Resultate von Erdmann's Untersuchungen mit seinen eignen Worten mittheilen:

Das Indigblau liefert bei der Behandlung mit Chlor mehrere merkwürdige Producte:

1. *Chlorindopten* (der Name hergeleitet von Chlor, Indigo und πτηνος, flüchtig). Wird die gelbe Masse, welche erhalten wird, wenn man reines Indigblau mit Wasser anrührt und in das Gemisch Chlorgas leitet, bis die blaue Farbe verschwunden ist, der Destillation unterworfen, so geht mit dem Wasser dieser flüchtige Körper über in Gestalt von weissen, krystallinischen Schuppen, die wie ein Stearopten aussehen. Es kann für sich sublimirt werden, aber nicht ohne partielle Zersetzung, ist etwas löslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol. Die Lösung in Wasser wird in der Kälte nicht durch salpetersaures Silberoxyd getrübt, wird aber das Gemisch erhitzt, so setzt sich metallisches Silber daraus ab. Es verbindet sich mit Kali zu einem krystallisirbaren Körper. Seine Zusammensetzung kann durch $C^8H^4Cl^4O$ ausgedrückt werden. ($C^8H^4O^3 + 2C^8H^4Cl^3$?).

Wird die Flüssigkeit, woraus das Chlorindop-

ten abdestillirt worden ist, kochendheiss abgegossen, so setzt sich daraus beim Erkalten ein rothgelbes Krystallpulver ab, von dem man noch mehr erhalten wird, wenn man das Ungelöste mit neuem Wasser auskocht, so lange aus diesem beim Erkalten noch etwas anschiesst. Das, was dann ungelöst zurückbleibt, ist eine schwarze harzartige Masse, die noch nicht untersucht worden ist. Die Lösung, woraus das gelbe krystallinische Pulver sich abgesetzt hat, enthält Salmiak.

Wird das Krystallpulver in heissem Alkohol aufgelöst, so schiessen daraus beim Erkalten pomeranzengelbe Prismen an, die unter dem Microscope alle völlig gleichartig erscheinen. Dessen ungeachtet enthalten diese Krystalle zwei auf die Weise verschieden zusammengesetzte Verbindungen, dass die eine doppelt soviel Chlor enthält, wie die andere, aber im Übrigen dieselben Bestandtheile. Sie können durch ihre ungleiche Leichtlöslichkeit in Alkohol getrennt werden, indem die weniger Chlor enthaltende Verbindung zuerst daraus anschiesst und darauf die andere. Hat man den Versuch mit einer einigermaassen grossen Quantität angestellt, so kann es auf diese Weise glücken, durch erneuerte Umkrystallisirungen eine gewisse Quantität von jeder Verbindung rein darzustellen. Sie sind ein und derselbe organische Körper, verbunden mit 1 und mit 2 Äquivalenten Chlor. Die erstere ist *Chlorisatin* (von Isatis, dem Gattungsnamen der Pflanze) und die andere *Bichlorisatin* genannt worden.

Das *Chlorisatin* krystallisirt in vierseitigen, orangegefärbten Prismen oder glänzenden Schuppen, ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich,

lässt sich mit partieller Zersetzung sublimiren, reagirt nicht auf Pflanzenfarben und fällt die Silbersalze nicht. Besteht aus $C^{16}H^{8}N^{2}Cl^{2}O^{5}$.

Es löst sich in einer kalten Lauge von Kalihydrat mit tief rother Farbe, die Lösung wird beim Erwärmen gelb, ohne dass sich Ammoniak entwickelt, und setzt dann beim Erkalten gelbe, glänzende Schuppen von einem Kalisalz ab, das eine neue Säure enthält, die Chlorisatinsäure genannt worden ist. Durch die Analyse der Verbindung dieser Säure mit Baryt und mit Silberoxyd wurde sie bestehend gefunden aus $C^{16}H^{10}N^{2}Cl^{2}O^{4}$, oder aus 1 Atom Chlorisatin verbunden mit 1 Atom Wasser. Das Silbersalz enthält 38,5 und das Barytsalz 28,8 Procent von der Base. Die Säure kann nicht isolirt dargestellt werden. Sobald die Base mit einer anderen Säure gesättigt wird, scheidet sich nach einer Weile wiederhergestelltes Chlorisatin ab, während das Wasseratom abgeschieden wird. Das *Kalisalz* ist leichtlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol, schmeckt bitter, enthält kein chemisch gebundenes Wasser und besteht aus $\dot{K} + C^{16}H^{10}N^{2}Cl^{2}O^{4}$. Es wird nicht durch Essigsäure zersetzt, brennt beim Erhitzen bis zu einer gewissen Temperatur ab, wie wenn es eine Säure von Stickstoff oder von Chlor enthielte. Das *Bleioxydsalz* fällt im ersten Augenblick orangegelb nieder, geht aber bald zu einem krystallinischen Pulver von prächtig scharlachrother Farbe zusammen, enthält in diesem Zustande 2 Atome Krystallwasser, die es bei $+160^{0}$ verliert, wobei es ziegelroth wird. Das *Kupferoxydsalz* fällt braungelb nieder, aber es verwandelt sich bald in ein blutrothes Pulver.

mit schwefelsaurem Kupferoxyd gefällt ist, als mit essigsaurem.

Das *Bichlorisatin* ist im Ansehen dem Chlorisatin so ähnlich, dass man sie nicht unterscheiden kann. Hat man jedoch beide rein und legt sie neben einander, so zeigt das Bichlorisatin deutlich eine hellere Farbe. Es ist viel leichter löslich in Wasser und Alkohol, als Chlorisatin. Es besteht aus $C^{16}H^{8}N^{2}Cl^{4}O^{5}$, enthält also 1 Äquivalent Chlor mehr, als das vorhergehende.

Es verbindet sich ebenfalls mit Kali und bildet damit *bichlorisatinsaures Kali*, welches viel leichter löslich ist und schwieriger krystallisirt, wie das chlorisatinsaure Kali. Es brennt auch beim Erhitzen ab, krystallisirt in hellgelben Krystallfedern, die 2 Atome Krystallwasser enthalten, welche bei + 150° abgeschieden werden. Vermischt man eine Lösung von diesem Salz mit Salzsäure, so fällt ein gelbes Pulver nieder, welches die Bichlorisatinsäure ist, die jedoch so löslich ist in Wasser, dass sie sich kaum damit auswaschen lässt. Die Lösung ist gelb. Die gefällte Säure kann im luftleeren Raume getrocknet werden, worauf sie sich erhält. Wird sie aber bis zu + 100° erhitzt, so wird sie wieder pomeranzengelb und in Wasser und Bichlorisatin verwandelt. Unter Wasser geschieht dies schon bei + 60°. Das *Barytsalz* krystallisirt in goldgelben Prismen, die 2 Atome Wasser enthalten, welche zur Abscheidung eine höhere Temperatur erfordern, als das Kalisalz. Das *Bleisalz* ist gelb und flockig, geht nicht in Körner zusammen und wird nicht roth, wie das chlorisa-

terschieden werden. Das *Kupferoxydsalz* fällt erst schmutzig gelb, wie Eisenoxydhydrat, nieder, wird nach einigen Augenblicken grüngelb und zeigt sich dann unter dem Microscop wie ein krystallinisches Gewebe, verwandelt sich aber bald in unregelmässige, beinahe karminrothe Körner. Es ist wasserfrei.

Wird das Chlorisatin oder das Bichlorisatin mit verdünntem Ammoniumsulfhydrat behandelt, so lösen sie sich darin auf und aus der Lösung fällt beim gelinden Erwärmen vom Chlorisatin ein weisser, und vom Bichlorisatin ein weissgelber oder rosenrother Körper nieder. Diese Niederschläge sind so zusammengesetzt, dass ihr Atom 2 Atome Wasserstoff mehr enthält, wie das Chlorisatin oder Bichlorisatin, d. h. $C^{16}H^{16}N^{2}O^{5}$ verbunden mit 2 und mit 4 Atomen Chlor. Die Verwandtschaft zum Wasserstoff ist so gross, dass, wenn man diese Körper in Alkohol auflöst und in die Lösung Schwefelwasserstoff leitet, die neue Verbindung auf Kosten des Schwefelwasserstoffs gebildet wird und mit dem freigewordenen Schwefel vermischt niederfällt. Diese neuen Körper sind *Chlorisatyd* und *Bichlorisatyd* genannt worden. Beim Behandeln mit Kali bekommt man Kalisalze mit neuen Säuren, die durch Salzsäure abgeschieden werden können, wobei sie weisse, pulverförmige Niederschläge bilden, die die neuen Säuren zu sein scheinen.

Werden Chlorisatin und Bichlorisatin mit Alkohol übergossen und mit Chlor behandelt, so entstehen krystallisirende flüchtige Körper, die unter der Einwirkung von Alkalien Salze von

setzung noch nicht genügend untersucht worden ist.

Mit Brom und Indigblau werden dieselben Arten von Verbindungen erhalten, nämlich Bromindopten, Bromisatin, Bibromisatin und deren Säuren, Bromisatyd, Bibromisatyd und deren Säuren, welche in Betreff ihrer Eigenschaften vollkommen den entsprechenden Chlorverbindungen ähnlich sind.

Eigenthümliche Stoffe aus verschiedenen Pflanzen. Amygdalin.

Bette*) hat folgende Vorschrift zur Bereitung von Amygdalin in grösserer Quantität angegeben. 6 Pfund bittere Mandeln werden, ohne vorhergehende Erhitzung, gröblich zerstossen und durch Pressen vom fetten Oel befreit, der Kuchen wird aufs Neue zerstossen und noch ein Mal ausgepresst. Das Oel beträgt ungefähr 33 Unzen. Der Kuchen wird nun wieder zu Pulver gestossen und dieses eine Stunde lang gekocht mit 12 Pfund gewöhnlichem Alkohol in einem Destillations-Apparate, der am besten so gestaltet ist, dass sich die Dämpfe grösstentheils darin wieder verdichten und zurückfliessen können. Dann wird der Alkohol durch einen leinenen Beutel abfiltrirt und der Rückstand darin ausgepresst. Der Rückstand wird wieder pulverisirt und mit 9 Pfund Alkohol ausgekocht, den man dann auf dieselbe Weise abfiltrirt und auspresst. Nach einer Weile hat sich aus der Alkoholabkochung eine neue Portion Mandelöl zu Boden gesetzt, von dem das Liquidum durch Papier abfiltrirt wird mit der Vorsicht, dass sich demselben nichts von dem Oel einmischt. Das Liquidum wird darauf destillirt, so lange noch stärkerer Alkohol übergeht. Der Rückstand

*) Annal. der Pharmac. XXXI. pag. 211.

wird aus dem Destillationsgefäss ausgegossen und dieses mit ein wenig Alkohol nachgespült, und das Liquidum durch weisse Leinwand colirt. Auf diesem Seihetuch bleibt eine schaumige Masse zurück, aber etwas Oel geht mit durch. Die filtrirte Lösung wird 24 Stunden lang an einen kalten Ort gestellt, wobei sie durch abgesetztes Amygdalin erstarrt. Man vermischt sie mit ein wenig kaltem Alkohol, so dass sie dadurch flüssiger wird und bringt sie auf ein, mit weissem Löschpapier belegtes Seihetuch. Nachdem die syrupartige Flüssigkeit abgetropft ist, wird der Rückstand ein Paar Mal mit kaltem Alkohol abgewaschen und dann stark ausgepresst. Der zurückgebliebene Amygdalinkuchen wird wieder mit kaltem Alkohol zerrührt und noch einmal ausgepresst. Dann löst man das Amygdalin in der Wärme in 32 Unzen Alkohol, filtrirt sie kochend heiss und stellt sie zum Krystallisiren hin. 6 Pfund kleine bittere Mandeln geben auf diese Weise 17 Drachmen Amygdalin, aber von grossen bitteren Mandeln hat Bette ein Mal bis zu 22 Drachmen erhalten.

Das fette Oel, welches sich aus der ersten Alkohollösung abgesetzt hat, wird ein Paar Mal mit Wasser ausgekocht; es beträgt 8 Unzen und macht mit dem durch Auspressen erhaltenen zusammen 41 Unzen von 6 Pfund bitteren Mandeln. Die abfiltrirte syrupartige Flüssigkeit wird durch Destillation von Alkohol befreit, mit 4 Pfund Wasser verdünnt und mit ¼ Pfund zerstossenen und durch Pressen vom Oel befreiten Kuchens von süssen Mandeln vermischt, worauf das Gemisch durch Destillation 24 Unzen völlig gutes Bittermandelwasser liefert.

Zum richtigen Gelingen dieser Operation ist es nöthig, auf zwei Umstände die Aufmerksamkeit zu richten: 1) dass das Oel so vollständig wie möglich mechanisch abgeschieden werde, und 2) dass die syrupartige Mutterlauge so gut wie möglich mit Alkohol abgespült werde, wozu nicht viel Alkohol nöthig ist; das Auspressen ist dann leicht zu bewerkstelligen, aber ohne dieses Ausziehen des Syrups zerreisst das Seihetuch leicht, und es wird dann viel von der Masse umhergeworfen. Das nach dieser Vorschrift bereitete Amygdalin kann als ein Nebenproduct betrachtet werden, was man so gut wie ohne Kosten bekommt, weil das Mandelöl und das Bittermandelwasser die Mandeln und den Theil des Alkohols, welcher verloren geht, völlig bezahlen, und die Mandelkleie, welche nach dem Auspressen aus dem Kuchen bereitet werden kann, die Arbeit ersetzen. Eine ungefähr gleiche Bereitungsmethode ist von Herberger *) angegeben worden.

Winckler **) hat auch aus Pflaumenkernen das Amygdalin darzustellen gesucht und er hat daraus eine sehr geringe Menge Amygdalin erhalten neben einer anderen krystallinisch-körnigen, bittermandelähnlich bitter schmeckenden Substanz, die jedoch wahrscheinlich ein Gemisch von mehreren Stoffen ist, welche aber bei der Behandlung mit Emulsin kein Bittermandelöl lieferte. Derselbe Chemiker ***) hat die Ahlkirschenrinde auf einen Gehalt an Amygdalin untersucht. Er zog

---

*) Buchner's Repert. XVII. pag. 383.

**) Daselbst XVI. p. 327.

***) Daselbst XVII. p. 156.

die Rinde mit Alkohol aus, entfernte aus der Lösung die Gerbsäure durch Kalkhydrat, entfärbte sie darauf mit Blutlaugenkohle und erhielt dann durch Verdunstung derselben einen durchscheinenden, gummiähnlichen Rückstand, der bei der Destillation mit Emulsin Bittermandelwasser gab. Bei der Destillation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure wurde ein nach Bittermandelöl riechendes, aber blausäurefreies Wasser erhalten. Er schliesst daraus, dass dieser Stoff, gleichwie der aus den Blättern von Prunus Laurocerasus, als amorphes Amygdalin anzusehen sein möchte, aber wahrscheinlich dürfte er ein Gemisch von anderen Pflanzenstoffen mit ein wenig Amygdalin sein, welches letztere durch die ersteren verhindert wurde, sich in Krystallform abzuscheiden.

Emulsin.

R. D. Thomson und Richardson*) haben in Liebig's Laboratorium das Emulsin untersucht. Sie bereiteten dasselbe auf folgende Weise: Süsse Mandeln wurden mit Wasser zu einer Milch angerieben und diese in einer Flasche mit der 4 fachen Volummenge Äthers vermischt und das Gemisch 3 Wochen lang bei Seite gestellt. Während dieser Zeit hatte sich unter der trüben Äthermasse eine fast farblose Wasserlösung angesammelt, die abgezapft und filtrirt wurde. Aus der Hälfte davon wurde das Emulsin durch Coagulirung in der Wärme abgeschieden und aus der anderen Hälfte durch Alkohol gefällt, mit Alkohol gewaschen und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Hierbei wurde es als ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver erhalten, das

*) Annal. der Pharmac. XXIX. pag. 180.

auflöste. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff . . .	49,025	48,555
Wasserstoff	7,788	7,677
Stickstoff	18,910	18,742
Sauerstoff. . . .	24,277	25,026.

Eine Berechnung nach Atomverhältnissen ist nicht gemacht worden. Beim Kochen mit Barythydrat und Wasser entwickelte es 6 Stunden lang Ammoniak. Durch die Lösung wurde Kohlensäuregas geleitet, um einen Überschuss von Baryt auszufällen, worauf die Flüssigkeit beim Verdunsten einen bitter schmeckenden, barythaltigen Rückstand zurückliess. Aus diesen unvollständigen Versuchen schliessen sie, dass das Emulsin ein Amid sei, und der Rückstand ein Barytsalz von einer neuen Säure, die sie Emulsinsäure nennen.

Vergleicht man diese Zahlen mit der Zusammensetzung des Proteïns (Jahresbericht, 1840. S. 642), so könnte man befürchten, dass bei den vorhergehenden Analysen der Stickstoffgehalt auf Kosten des Kohlenstoffgehalts zu hoch ausgefallen sei. Es finden sich keine Einzelheiten angeführt, wie der Stickstoffgehalt bestimmt worden ist; es wird nur bemerkt, dass er sich in Atomzahlen zu dem Kohlenstoffgehalte = 1 : 3 verhalte; im Proteïn ist das Verhältniss = 1 : 4. Auf jeden Fall ist es klar, dass die Zusammensetzung des Emulsins ohne eine erneuerte Analyse und ausführlichere Untersuchung der Metamorphose mit Alkali nicht als bekannt angesehen werden kann, zumal das Proteïn, ebenso mit Barythydrat

behandelt, Ammoniak giebt und einen barythaltigen, in Wasser löslichen Rückstand zurücklässt.

Metamorphosen des Salicins u. Phloridzins.

Mulder*) hat einige Producte der Metamorphose des Salicins und Phloridzins untersucht und beschrieben.

Das Phloridzin, im Destillations-Gefäss bis zu +190° erhitzt, geräth in eine Art Brausen, wobei es sich roth färbt und sich dann nach beendigtem Brausen noch bei +235° unverändert erhält. Das, was dabei weggeht, verdichtet sich in dem Retortenhalse vollkommen zu einer völlig neutralen Flüssigkeit, die farblos, geruch- und geschmacklos ist. In der Retorte bleibt eine schön rothe, spröde Masse zurück, die sich leicht zu Pulver reiben lässt, von Alkohol mit rother Farbe gelöst wird und in Äther unlöslich ist. Sie löst sich auch in kochendem Wasser, die Lösung ist aber farblos und wird beim Erkalten milchig. Sie verbindet sich mit Schwefelsäure, löst sich nicht in Salzsäure, wird in der Wärme durch Salpetersäure zerstört, von kaustischen Alkalien mit rother Farbe aufgelöst und daraus durch Schwefelsäure mit rother Farbe gefällt. Mulder nennt sie *Rufin*. Er fand sie zusammengesetzt aus:

Rufin.

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	64,19	64,16	14	64,56
Wasserstoff	5,34	5,16	14	5,27
Sauerstoff	30,47	30,68	5	30,17.

$= C^{14}H^{14}O^{5}$. Mulder giebt an, dass 1 Atom wasserhaltiges Phloridzin aus $C^{21}H^{30}O^{12}$ zusammengesetzt sei, so dass aus 2 Atomen $= C^{42}H^{60}O^{24}$ 3 Atome Rufin und 9 Atome Wasser entstehen.

*) Bullet. des Sc. ph. et nat. en Neerlande, I, 165, und Journ. für pract. Chemie. XVIII. p. 356.

Nach der im Jahresberichte 1840, S. 335, angeführten Formel besteht das wasserfreie Phloridzin aus $C^{42}H^{50}O^{20}$, worin 2 H fehlen, um gerade auf in 3 Atome Rufin und 5 Atome Wasser zersetzt zu werden.

Wird Phloridzin kalt in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, so erhält man eine rothe Lösung, die Rufin enthält, verbunden mit der Säure zu Rufinschwefelsäure, von der weiter unten ein Mehreres.

Das Salicin erleidet eine entsprechende Veränderung, aber nicht beim Erhitzen, sondern mittelst Schwefelsäure, und dabei bildet sich ein dunkler Körper, welchen Mulder *Olivin* genannt hat. Er wird erhalten, wenn auf ein Mal zu 2 bis 3 Grammen Salicin ein wenig concentrirter Schwefelsäure gegossen wird, mit der Vorsicht, dass die Säure nicht über + 12° bis + 13° warm ist. Man hört bei dem Aufgiessen der Säure ein schwaches Brausen und die Masse wird warm, es entwickelt sich jedoch keine schweflige Säure, wenn die Temperatur nicht + 78° übersteigt. Das Salicin wird dabei in Olivin verwandelt, welches bei der Verdünnung ungelöst bleibt, worauf man es mit Wasser abwäscht. Erhält man die Säure kalt und setzt das Salicin in kleinen Portionen nach einander hinzu, so erhält man andere Producte.

Olivin.

Das Olivin ist nach dem Auswaschen ein krystallinisches Pulver von tiefer Olivenfarbe, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, fetten und flüchtigen Oelen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe auf. Verdünnte Schwefelsäure, kochende Salzsäure und kalte Salpetersäure lösen es nicht auf; es wird aber durch warme Salpeter-

säure schön roth, ist unlöslich in der Säure, in Wasser und in Alkohol, aber löslich mit rothbrauner Farbe in kaustischem Alkali; von kochender Salpetersäure wird es mit rother Farbe aufgelöst und dann zerstört. Das Olivin ist unlöslich in kaustischem Kali. Es ist zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Atome		Berechnet
Kohlenstoff	69,61	69,66	14	7	69,27
Wasserstoff	4,70	4,91	12	6	4,84
Sauerstoff	25,69	25,43	4	2	25,89.

Es ist also Rufin, von dem 1 Atom Wasser abgegangen ist. Mulder nimmt das Salicin = $C^{21}H^{28}O^{22}$ an, wovon dann 2 Atome 3 Atome Olivin und 10 Atome Wasser bilden; auch dies unterscheidet sich um 2 Atome Wasserstoff von der Ansicht über die Zusammensetzung des Salicins, welche im vorigen Jahresberichte, S. 503, angeführt wurde. Aber hier sind diese 2 Atome Wasserstoff im Überschuss.

Rutilin.

Rutilin ist ein Name, welchen Braconnot einem Körper gab, der sich bei der Auflösung des Salicins in kalter Schwefelsäure bildet, wobei man eine rothe Lösung bekommt. Eine ganz gleich beschaffene Lösung erhält man auch, wenn Phloridzin in kalter Schwefelsäure aufgelöst und die Lösung bis zu + 30° erwärmt wird, in beiden Fällen bildet sich Rufinschwefelsäure, wiewohl in Betreff der Sättigungscapacität verschieden.

Rufinschwefelsäure.

Wird eine solche rothe Lösung von Salicin in Schwefelsäure mit Wasser verdünnt, so verliert sie ihre Farbe. Wird sie mit kohlensaurer Kalkerde gesättigt, so wird sie wieder roth und lässt beim Verdunsten bis zur Trockne eine rothe Masse, aus welcher Wasser ein darin sehr leicht-

lösliches, selbst zerfliessliches Salz auszieht, mit Zurücklassung von Gyps. Wird die Lösung wieder eingetrocknet und mit Alkohol behandelt, so zieht dieser Salicin aus, welches darin noch zurückgeblieben sein kann. Zuweilen wird die Lösung während der Verdunstung sauer, in welchem Fall ein wenig mehr kohlensaure Kalkerde zugesetzt werden muss.

1. Dieses Salz hat folgende Eigenschaften: Es ist formlos, kastanienbraun, leichtlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, fetten und flüchtigen Oelen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe auf, verdünnte giebt damit eine fast farblose Lösung und verdünnte Salzsäure eine rothe. Salpetersäure löst es dagegen fast farblos und unverändert auf, indem die Lösung durch Ammoniak blass citronengelb, nicht roth, wird. Durch doppelte Zersetzung kann die Säure auf andere Basen übertragen werden.

2. Wenn man die rothe Lösung, welche man durch Sättigung der Schwefelsäure mit kohlensaurer Kalkerde erhält, statt sie zu verdunsten, mit Alkohol fällt, so erhält man einen rothen, gallertartigen Niederschlag, der ein Salz in einem anderen Sättigungsgrade sein soll, und dessen Lösung in Wasser beim Verdunsten Gyps absetzt und das vorhergehende Salz liefert.

3. Wird aber die Rufinschwefelsäure, welche aus Phloridzin mit Schwefelsäure gebildet wird, mit kohlensaurer Kalkerde gesättigt, so giebt sie ein anderes Salz, welches zwar in Betreff der Eigenschaften dem zuerst erwähnten ähnlich ist, aber einen anderen Sättigungsgrad hat. Mulder giebt die Zusammensetzung dieser drei Salze auf fol-

hier aufgeführt sind:

	I.			II.			III.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gef.	At.	Berechn.	Gef.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	42,50	28	43,69	33,77	14	34,21	32,53	28	32,37
Wasserstoff	4,18	32	4,08	3,30	16	3,19	3,40	32	3,02
Sauerstoff	22,78	12	24,50	20,12	6	19,16	19,11	12	18,15
Kalkerde	8,06	1	7,27	10,44	1	11,38	14,51	3	16,14
Schwefelsäure	22,48	2	20,46	32,37	2	32,04	30,45	4	30,32

Mulder stellt die rationelle Zusammensetzung dieser Salze auf folgende Weise auf: die Rufinschwefelsäure ist $= C^{14}H^{14}O^{5} + \ddot{S}$. In 1) sind 2 Atome davon verbunden mit 1 Atom $\dot{C}a\,\ddot{S}$ und mit 2 Atomen Wasser; in 2) ist 1 Atom davon verbunden mit 1 Atom $\dot{C}a\,\ddot{S}$ und mit 1 Atom Wasser, und in 3) sind 2 Atome davon verbunden mit 3 Atomen $\dot{C}a\,\ddot{S}$ und mit 2 At. Wasser.

Diese Versuche, deren Resultate also auf eine sehr einfache Weise klar vor Augen zu liegen scheinen, lassen doch bei der Prüfung einige Zweifel übrig. Ein Kalksalz von dieser Beschaffenheit, welches in Alkohol unlöslich ist, kann niemals von mechanisch eingemengtem Gyps getrennt werden, welcher ebenfalls in Wasser löslich und in Alkohol unlöslich ist. Man findet nicht angegeben, wie diese Einmischung von Gyps abgeschieden worden ist. In 2) wurde die noch verdünnte Lösung mit Alkohol gefällt, wo also der Gypsgehalt der Lösung durch den Alkohol mit ausgefällt werden musste, und dieser Niederschlag enthielt mehr Gyps eingemengt, wie in Nro. 1, wo sich der Gyps während der Verdunstung allmälig absetzte, woraus auch folgt, dass, wenn der Niederschlag mit Alkohol in Wasser

aufgelöst und die Lösung verdunstet wird, sich der mechanisch eingemengte Gyps allmälig absetzt, ganz so wie es **Mulder** fand. Es dürfte also als ziemlich entschieden anzunehmen sein, dass 2) nichts anderes war, als ein Gemenge von zugleich gefälltem Gyps und rufinschwefelsaurer Kalkerde, dem der Zufall ein richtiges Atomverhältniss gegeben hat. Was das Atom Wasser betrifft, welches $C^{14}H^{14}O^5\dot{\dot{S}}$ begleitend angenommen wird, so ist es vermuthet, aber nicht durch Abscheidung des Wassers gefunden worden. Die untersuchten Salze waren alle bei + 130° getrocknet. Es ist möglich, dass dieser Sauerstoff und Wasserstoff als Elemente in der Verbindung enthalten sind. **Mulder** betrachtet das Rufin als Basis und die Verbindung als Doppelsalze. Dies ist vielleicht richtig; aber es musste gezeigt werden, dass sich das Rufin durch das Hydrat einer stärkeren Basis abscheiden lässt, weil es auf einer anderen Seite möglich ist, dass es sich mit der Säure in einem ähnlichen Zustande verbunden befindet, wie das Aethyloxyd in der Isäthionsäure. Die Rufinschwefelsäure kann in isolirter Gestalt abgeschieden werden, wenn man ihr Kalksalz mit essigsaurem Bleioxyd fällt, den blassrothen Niederschlag abwäscht und in Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Sie verträgt nicht die Verdunstung, sondern wird dabei zersetzt; aber sie kann zur Bereitung der Salze mit anderen Basen angewendet werden.

Wird die Lösung von Salicin in Schwefelsäure bis höchstens zu + 40° erhitzt, so geht eine Veränderung darin vor, indem sich ein anderer Körper bildet, und erhitzt man die Lösung über + 40°,

peratur man sich zu nähern sucht, so entsteht noch ein anderer Körper, ohne dass die Schwefelsäure zersetzt wird. Die neuen Körper sind schwierig so zu scheiden, dass man sie in reinem Zustande erhält. Nach mehreren Versuchen, die Scheidung durch Wasser und durch Alkohol zu erreichen, deren Einzelnheiten ich hier übergehe, glückte sie auf folgende Weise mit Äther. Die saure Flüssigkeit wurde abgekühlt, mit vielem und wasserfreiem Äther in einer Flasche vermischt und damit umgeschüttelt. Der Äther, welcher den Überschuss der Schwefelsäure aufgelöst enthält, schwimmt dann oben auf und lässt eine violettbraune Flüssigkeit zurück. Der Äther wird abgeschieden, neuer aufgegossen und dieses noch mehrere Male wiederholt. Darauf wird die gefärbte Flüssigkeit mit wasserfreiem Alkohol verdünnt, wobei der neu gebildete Körper ausgeschieden wird, den man anfangs mit wasserfreiem Alkohol und darauf, wenn dieser abgetropft ist, mit Wasser abwäscht. Man darf keinen wasserhaltigen Alkohol anwenden, weil dann von dem neuen Körper in der Auflösung zurückbleibt. Hierbei nimmt der Alkohol theils die rückständige freie Schwefelsäure, theils bei der Erhitzung unzerstört gebliebene Rufinschwefelsäure auf.

Der bei niederer Temperatur gebildete Körper ist gallertartig und rothbraun, der bei höherer Temperatur gebildete ist dunkelbraun, pulverförmig, hart und nach dem Trocknen schwierig zu pulvern. Mulder hat die bei $+ 30^0$, bei $+ 55^0$ und bei $+ 70^0$ erhaltenen Producte, die ich hier

enthielten Schwefelsäure.

	I.			II.			
	Gefund.	At.	Berechn.	Gef.	At.	Berechn.	Gef.
Kohlenstoff .	66,87	28	67,07	60,00	35	59,91	65,80
Wasserstoff .	4,59	24	4,70	4,09	30	4,20	4,5[illegible]
Sauerstoff .	13,47	4	12,53	12,96	6	13,44	18,31
Schwefelsäure	15,07	1	15,70	22,95	2	22,45	11,30

Er nimmt an, dass $I = \ddot{S} + 4 C^7$[illegible]
$2\ddot{S} + 4 C^7H^6O + C^7H^6O^2$ und $III = \ddot{S}$
$+ 2 C^7H^6O^2$ ist. Hieraus würde folge
$+40^0$ eine Verbindung von 1 Atom
säure mit 4 Atomen eines organische
bildet wird, die Braconnot's Rutil
dass bei höherer Temperatur das Bi
ben Radicals entsteht, welches in steig
tität in die Verbindung eingeht. Dies
würde zulässig sein, wenn nicht in I
tität der Schwefelsäure verdoppelt wäre
es geglückt wäre, zuletzt das Ganze
zu verwandeln.

Nachdem der Überschuss von Sc
abgeschieden worden ist, lösen sich
bindungen in Kalihydrat nicht auf; be
aber das saure Gemisch damit, so lö
mit brauner Farbe auf. Die genau
Flüssigkeit wird beim Verdunsten sau
den unter I untersuchten Körper ab,
Flüssigkeit bleibt ein saures rufinsc
Salz zurück, welches wieder gesättigt w

Smilacin.

Beral *) giebt als eine bisher un
genschaft das Smilacins an, dass es sic

*) Journ. de Chim. Med. V, 134.

Methode, dasselbe völlig rein darzustellen. Er macht darauf aufmerksam, dass es bei der Bereitung eines Decocts, wenn dieses lange gekocht wird, einem guten Theil nach verflüchtigt wird, und, da es seiner Meinung nach bedeutenden Antheil an der Wirksamkeit der Sassaparillwurzel hat, so zieht er die Praeparate der Wurzel vor, welche mit Alkohol dargestellt werden.

Cubebin.

Soubeiran *) und Capitaine haben aus den Cubeben, oder den Früchten von Piper Cubeba, eine krystallisirende Substanz ausgezogen, die dem Piperin etwas ähnlich ist, die aber nicht, wie dieses, Stickstoff enthält. Sie nennen sie *Cubebin*. Man erhält es, wenn der Rückstand von der Destillation des Cubebenöls mit Wasser filtrirt und dann das auf dem Filtrum zurückbleibende mit Alkohol ausgekocht wird. Der Alkohol wird aus der Lösung wieder abdestillirt, das zurückbleibende Extract in Wasser aufgelöst und die Lösung mit Kalihydrat vermischt, ganz so wie bei der Bereitung des Piperins, wobei das Cubebin abgeschieden wird, was dann mit Wasser gut ausgewaschen und darauf durch Krystallisirung mit Alkohol gereinigt wird.

Das Cubebin krystallisirt in Büscheln von farblosen, nadelförmigen Krystallen, ist geruch- und geschmacklos, verliert beim Erhitzen bis $+200^0$ im luftleeren Raum nichts an Gewicht, wird in höherer Temperatur zersetzt, ohne verflüchtigt zu werden, ist fast völlig unlöslich in Wasser und kaltem wasserhaltigen Alkohol. 100 Theile

*) Journ. de Pharmac. XXV, 355.

und Alkohol von 0,8 nur 0,7 Th.
Kochen löst der Alkohol so viel a
Flüssigkeit beim Erkalten zu eine
schen Magma erstarrt. 100 Theile Äth
Cubebin bei + 12° auf; beim Koc
Äther noch mehr. Das Cubebin lö
in Essigsäure, fetten und flüchtige
Es wurde zusammengesetzt gefunden

	Gefunden		Atom
Kohlenstoff	67,90	67,95	17
Wasserstoff	5,64	5,80	18
Sauerstoff	26,45	26,25	5

Soubeiran und Capitaine be
Formel $= C^{17} H^{17} O^5$, aber dafür ist
stoffgehalt zu gering und der Wass
zu gross. Im Übrigen ist dieser Kö
different, dass sein Atomgewicht nich
teln war.

Sowohl Monheim als auch Cas
den Namen Cubebin anderen, harzar
leicht gemischten Substanzen aus de
gegeben, welche diesen Namen, der
keinen Fall passt, jetzt nicht mehr behal

Lactucin und Lactucarium.

Walz*) hat aus dem Milchsaft d
virosa eine eigenthümliche, krystallisi
stanz ausgezogen und sie *Lactucin* genan
Substanz ist vorher von Buchner
worden, der ihr auch denselben Name
hat, aber es scheint Buchner nicht g
sein, sie rein darzustellen.

Walz sammelte Lactucarium von

*) Ann. der Pharmac. XXXII, 85.

einem silbernen Messer Einschnitte machte, um 9 Uhr den ausgeflossenen und halb trocken gewordenen Saft mit demselben Messer abschabte, auf einem Kohlblatt sammelte und darauf bei + 40° bis + 50° trocknete. Auf diese Weise erhielt er ein Lactucarium, welches inwendig weiss und aussen rothbraun war und sich leicht zu Pulver reiben liess. Ausser Lactucin enthält es: 1) ein eignes pulverförmiges Fett von starkem Lattichgeruch. Dasselbe ist geschmacklos, bei + 125° schmelzbar, sehr schwerlöslich in Alkohol, löslich in Äther. 2) Ein anderes Fett, welches leicht zu pulvern ist, sich schwer in Äther löst, bei + 75° schmilzt, nach Lactucarium riecht und schmeckt, und von Mehreren für Kautschuck gehalten worden ist. 3) Ein geschmackloses rothgelbes Harz. 4) Ein scharfes grüngelbes Harz, welches leicht schmilzt, sich leicht in Alkohol, Äther und Essigsäure auflöst, woraus es durch Ammoniak pfirsichblüthfarben gefällt wird. 5) Einen elektronegativen, braunen, in Wasser schwerlöslichen, der Huminsäure ähnlichen Körper. 6) Einen anderen ähnlichen Körper, der sich aber wie eine Basis in Säuren löst und durch Alkalien wieder gefällt wird. 7) Oxalsäure, für welche er die von Pfaff angegebene Lactucasäure erkannte.

Das *Lactucin* wird am besten auf folgende Weise ausgezogen. Fein geriebenes Lactucarium wird mit einem Gemisch von starkem Alkohol und $1/20$ Essigsäure übergossen und damit in der Wärme ausgezogen, so lange neues Lösungsmittel einen bitteren Geschmack davon annimmt. Die Alkohollösungen werden vermischt, mit einem

besser auszuscheiden) und mit Bleiess
Der Niederschlag wird mit ein wenig
Alkohol in der Kälte gewaschen.
Flüssigkeit wird durch Schwefelwa
Bleioxyd befreit und so schnell wie
zum Extract verdunstet, wobei die
nicht + 50° bis + 60° übersteigen
Rückstand wird mit wasserfreiem Al
zogen, die Lösung im Wasserbade bis
destillirt; der Rückstand in der Ret
Male mit Äther behandelt, bis diese
teren Geschmack mehr annimmt, und
lösungen abdestillirt, wobei das Lact
bleibt.

Das Lactucin hat folgende Eigensc
ist krystallisirbar, geruchlos, ein wen
schmeckt anhaltend bitter, schmilzt
aber zersetzt, braun und entwickelt sta
Dämpfe. Es löst sich in 60 bis 80
ten und in einer geringeren Quantität
Wassers. Ist es aber nicht völlig rei
es bei + 60° an sich zu zersetzen, es
und schmeckt nicht mehr bitter. Bei
sten in gelinderer Wärme wird es
wieder erhalten. Es ist leichtlöslich i
weniger leichtlöslich in Äther, woraus
freiwilligen Verdunstung als eine gelb
feinen Krystallnadeln verwebte Masse
Bei der Verdunstung der Ätherlösung in
bildet es gelbe Körner, die sich klebrig
Es ist völlig neutral, wird durch c
Schwefelsäure und Salzsäure braun, e
sie aber verdünnt und ist etwas lösli

Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht wirkt nicht zersetzend darauf, dies geschieht aber, wenn sie 1,48 specif. Gewicht hat, wobei das Lactucin verharzt wird. Essigsäure löst es leichter als Wasser. Von kaustischem Ammoniak wird es wenig aufgelöst, das weniger reine wird dadurch allmälig in ein braunes, geschmackloses Pulver verwandelt. Bei der trocknen Destillation mit Kalihydrat giebt es kein Ammoniak, es enthält also keinen Stickstoff. Seine gesättigte Auflösung in Wasser wird durch kein Reagens gefällt.

Schlesinger*) hat Lactucarium aus England, aus Östreich und aus Lactuca virosa bereitetes analysirt. Er hat dabei nicht das Lactucin angegeben, welches vermuthlich dem Fett und Harz eingemischt ist. Die Analysen geben:

	Von England	Von Ostreich	Aus Lact. virosa
Wachs	32,0	34,75	52,25
Harz	43,8	33,50	28,75
Extract u. Gummi	5,0	4,00	5,75
Albumin . , . .	4,5	5,50	3,60
Kalksalz	1,5	3,00	1,40
Pflanzenfaser .	3,3	5,00	2,50
Wasser	8,6	10,00	5,00.
	98,7	95,75	99,25.

Stramonin.

Trommsdorff**) hat in dem Oel, welches nach Geigers Methode bei der Bereitung des Daturins aus den Samen von Datura Stramonium abgeschieden wird, eine Substanz in feinen, farblosen, linienlangen Krystallen abgesetzt gefunden, die er *Stramonin* nennt. Er hat sie nur ein Mal erhalten, und zwar aus solchen Samen, die wenig

*) Buchner's Repert. XVII, 170.
**) Archiv der Pharmacie, XVIII, 81.

dem Oel geschieden und durch Abv
Äther von anhängendem Oel befreit,
gende Eigenschaften: Sie sind farbl
und geschmacklos, bedürfen zum Schı
als + 200°, erstarren darauf wieder kı
lassen sich ohne Rückstand sublimire
löslich in Wasser, wenig löslich in
was mehr löslich in Äther, fetten un
Oelen; in der Wärme wird es jedoch
Menge aufgelöst und schiesst darauf
ten wieder an. Das Stramonin ist w
noch sauer, löst sich mit blutrother F
centrirter Schwefelsäure. Verdünnte
Alkalien wirken nicht darauf.

Kämpherid.

Brandes *) hat aus der Wurzel v
tha Galanga eine krystallisirende S
gezogen, und sie dem im vorigen J
berühmten Botaniker Kämpfer zu
pherid genannt. Sie ist in der Wu
kleiner Menge enthalten und man
mit mehreren Pfunden auf einmal arb
Wurzel wird im Verdrängungs-Appar
ausgezogen, der Äther wieder abde
Rückstand in warmem 65 procentigen
gelöst und die Lösung der freiwillig
stung überlassen. Dabei setzt sich a
flüssige Masse auf dem Boden ab, di
und brennend schmeckender, balsama
per ist, von dem man die Lösung abgie
det sich bei weiterer Verdunstung

---

*) Daselbst, XVIII, 81.

von dieser Masse ohne Zeichen von Krystallen ab, so wird die Lösung auch hiervon abgegossen. Zuletzt lässt der Alkohol eine mit Krystallen vermischte butterartige Masse zurück, mit der dieselbe Operation wiederholt wird, wobei man 60 procentigen Alkohol anwendet. Dies wird 10 bis 12 Mal wiederholt und jedes Mal so viel krystallfreier Balsam, wie möglich, abgeschieden. Zuletzt befreit man die Krystalle von dem Balsam durch Pressen zwischen Löschpapier und reinigt sie wieder durch erneuerte Auflösungen und Umkrystallisirungen mit 95 procentigem Alkohol. Aber es ist schwierig sie rein darzustellen. Am Ende löst man sie in erhitztem Äther, aus dem sie in blättrigen, gelben Krystallen anschiessen. Das Kämpherid ist geruch- und geschmacklos, schmilzt nicht bei $+100^{0}$, zersetzt sich in höherer Temperatur ohne sich zu verflüchtigen. Völlig frei von Balsam ist es in Alkohol und Äther schwer löslich. Es ist unlöslich in kaltem Wasser und bedarf 1000 Theile kochendes Wasser zur Lösung. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelblicher, in tief und schön blaugrün übergehender Farbe aufgelöst, und Wasser fällt aus der Lösung ein braunes Harz. Verdünnte Säuren wirken nicht darauf. Kaustische Alkalien lösen es auf, aber dabei verändert es sich und scheint in eine eigenthümliche Säure überzugehen Von kohlensauren Alkalien wird es beim Kochen aufgelöst und die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallert. Es wurde aus 65,32 Kohlenstoff, 4,45 Wasserstoff und 30,23 Sauerstoff zusammengesetzt gefunden.

zusammengesezt gefunden aus:

	Gefunden	Atome
Kohlenstoff . .	71,075	4
Wasserstoff .	5,771	4
Sauerstoff . . .	23,156	1

In dem aus einer alten Wurzel b
cedanin fand er eine Portion von ei
schwerlöslichen Rückstande, der sich
lyse aus $2C^4H^4 + 3O$ zusammeng
und welcher vielleicht ein höherer O
desselben Radicals gewesen ist.

Im Übrigen bemerkt Erdmann,
derschläge, welche in einer Auflösu
cedanins in Alkohol durch Metallsal
nichts anderes sind, als die durch
ausgefällten Metallsalze, mit Ausna
derschlags mit essigs. Kupfer, welc
stante Zusammensetzung hat, und a
Kupferoxyd und 2 Atomen Peucedan

Taraxacin.

Polex**) hat aus dem Milchsaft
don Taraxacum eine krystallisirende
halten und sie *Taraxacin* genannt.
wird in destillirtem Wasser aufgesam
Gemisch aufgekocht, wobei Albumin
dabei Harz, Fett und Kautschuck m
der concentrirten und filtrirten Flüssig
wenn man sie an einen warmen Ort
gen Verdunstung überlässt, das T
worauf es durch Umkrystallisirung
oder Wasser gereinigt wird. Es k

*) Journ. für pract. Chemie. XVI. p. 42

**) Archiv der Pharmac. XIX. p. 50.

weissen Warzen, Sternen und Dendriten, schmilzt leicht, ist nicht flüchtig, schmeckt bitter und etwas scharf, löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in kochendem, so wie auch in Alkohol und Äther. Löst sich in concentrirten Säuren, ohne zerstört zu werden. Ist völlig indifferent. Enthält keinen Stickstoff.

Aus dem mit Wasser abgeschiedenen Harze und Albumin kann mit kochendem Alkohol eine Substanz ausgezogen werden, die während der Verdunstung des Alkohols blumenkohlähnlich krystallisirt und farblos ist. Zerfällt beim Trocknen zu Pulver, schmilzt leicht, brennt aber schwierig. Ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Äther. Die Lösung hat einen scharfen Geschmack und wird nicht durch essigsaures Bleioxyd gefällt. Löst sich nicht in kaustischer Lauge.

Kinon.

Woskresensky*) hat eine Verbindung von Kinon (Jahresb. 1840, S. 407) mit Chlor hervorgebracht. Die erste Einwirkung des Gases darauf ist so heftig, dass man sie in einem Rohr vor sich gehen lassen muss, welches aussen stark abgekühlt wird; aber sie bedarf allmälig der Unterstützung von Wärme, indem man das Rohr mit warmem Wasser umgiebt, welches zuletzt ins Kochen gebracht wird. Das Chlorkinon verflüchtigt sich dabei mit Salzsäuredämpfen und schiesst in kälteren Theilen des Apparats in gelben, glänzenden Blättern an, die durch Auflösen in heissem Alkohol und Umkrystallisiren von Salzsäure befreit werden. Das Chlorkinon fühlt sich zart an, riecht eigenthümlich stark gewürzhaft, schmilzt etwas

*) Journ. für pract. Chemie. XVIII. p. 419.

über + 100° und sublimirt sich. E
löslich selbst in kochendem Wasser,
in kochendem Alkohol und Äther. S
sung wird nicht durch Metallsalze ge
einmal durch Blei- oder Silbersalze
soll es damit in Berührung kommend
Körper zersetzen (?). Es wurde zusa
gefunden aus:

	Gefunden	Atome	I
Kohlenstoff . .	34,018	12	
Wasserstoff . .	0,848	4	
Chlor	49,445	4	
Sauerstoff . . .	15,629	6	

Woskresensky berechnet nur 2
serstoff, während der Versuch einen
so grossen Wasserstoffgehalt gegeben
Formel voraussetzt (0,462); aber diese
dem Substitutionsgesetz übereinstimm
Vol. Wasserstoff durch 6 Vol. Chlor
den wären, und wir wissen nun au
Exposition von diesem Gesetze, dass
Chemiker die Fehler zeigt, welche e
also in der Rechnung dreist berich
können. Eine rationelle Formel für d
dung zu suchen, dürfte für jetzt nic
werth sein; klar ist es jedenfalls,
Klasse der Oxychlorüre gehört.

Pflanzen-Extracte. Über die Bereitung von Extracten
ceutischen Behuf hat Mohr*) eine
Abhandlung mitgetheilt, die alle Auf
der Pharmaceuten verdient, denen ic
gentlich empfehlen muss. Die Einz

*) Annal. der Pharmac. XXXI. p. 295.

hat die wissenschaftlichen Principien für die Extract-Bereitung abgehandelt; er hat gezeigt, dass das Kochen dabei im Allgemeinen unnöthig ist und oft nur dazu beiträgt, ein schlechtes Extract zu erhalten. Bei der Frage über die Wahl der Extraction durch Verdrängung oder durch Pressen zeigt er, dass die erstere am vortheilhaftesten anzuwenden sein kann, wenn ein und dieselbe Operation unaufhörlich fortgeht und die schwächeren Flüssigkeiten weiter zu neuen, frischen Portionen angewendet werden, so dass man nur die sehr concentrirten Flüssigkeiten zur endlichen Verdunstung benutzt. Während der Verdunstung wird das Aufgelöste beständig verändert; je mehr Wasser man abzudunsten hat, je schlechter wird das erhaltene Extract. Wenn Verdrängung für die Bereitung der pharmaceutischen Extracte angewendet wird, so muss man entweder, wenn man ein gutes Extract haben will, zu viel verlieren, oder man erhält ein schlechtes Extract, dadurch, dass man durch fortgesetzte Deplacirung das Meiste auszuziehen sucht. Pressen hat diesen Übelstand nicht. Mohr hat einen Press-Apparat für die Bereitung der Extracte beschrieben, der so einfach ist, dass jeder Apotheker ihn von gewöhnlichen Handwerkern machen lassen kann, der sehr wenig kostet und doch ganz zweckmässig ist, weil er nur höchst concentrirte Lösungen giebt, wovon in dem übrigbleibenden Kuchen nur sehr wenig verloren geht.

Rivulin.

Braconnot *) hat eine sehr merkwürdige

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXX. p. 206.

Untersuchung über eine Süsswasseralge, der Rivularia tubulosa (Decandolle) angestellt. Sie bildet eine cylindrische, grünliche, durchscheinende Vegetation, die unter dem zusammengesetzten Microscop zeigt, dass ihre grüne Farbe von Gruppen kleiner grüner Kügelchen, von denen jedes Mal 4 diametrisch zusammengestellt sind, herrührt. Wenn diese grüne Vegetation in einem Trichter auf Leinwand gelegt wurde, so zerfloss sie zu einem gelatinösen Körper, von dem ein Theil durch die Leinwand gieng in das untergesetzte Gefäss und in diesem ein wenig kohlensaure Kalkerde absetzte. Wenn ein Tropfen von der auf der Leinwand zurückgebliebenen gelatinösen Substanz unter dem Microscop betrachtet wurde, so zeigten sich die vorher unbeweglichen grünen Kügelchen nun als lebende Infusionsthiere, die sich in dem Schleim nach allen Richtungen bewegten.

Den Stoff, welcher den Schleim bildet, hat Braconnot *Rivulin* genannt. Nachdem er durch die Leinwand gegangen ist und den kohlensauren Kalk abgesetzt hat, ist er farblos, klar und riecht nach Sumpfwasser. Beim Trocknen lässt er einen äusserst geringen Rückstand, der aber durch neues aufgegossenes Wasser wieder zu demselben Schleim aufquillt. Kochen verändert ihn nicht besonders, er wird dabei ein wenig flüssiger, aber er nimmt beim Erkalten seine schleimige Beschaffenheit wieder an. Säuren und Alkalien scheinen nicht besonders darauf einzuwirken. In trockner Gestalt sieht er wie Gummi aus. Er enthält keinen Stickstoff, wenn er nicht mit den grünen Kügelchen vermischt ist; diese sind stickstoffhaltig, enthalten zugleich ein wenig Schwefel und sind durch Blatt-

grün gefärbt. Das in Wasser aufgequollene Rivulin wird durch Barytwasser coagulirt, etwas durch Kalihydrat und stark durch kieselsaures Kali; aber Eisen-, Blei-, Quecksilber- und Thonerdesalze verändern es nicht. Gerbsäure und Kalkwasser ebenfalls nicht.

Caragecn.

Grosse*) hat gezeigt, dass der Sphärococcus crispus, oder das sogenannte Carageen, Jod und Brom enthält, die aus der Asche ausgezogen werden können, welche dasselbe nach der Verbrennung zurücklässt.

Producte der freiwilligen Zerstörung von Vegetabilien in der Erde.
Torf.

Über verschiedene Arten von Torf**) sind Arbeiten mitgetheilt worden von Reinsch, Lampadius und Palliardi, auf welche ich verweisen muss, weil ihr Zweck hauptsächlich ein technischer gewesen ist, mit Rücksicht auf die Bestimmung ihrer Verhältnisse als Brennmaterial.

Bernstein.

Recluz***) hat einige Versuche angeführt, um darzulegen, dass der undurchsichtige weisse Bernstein doppelt so viel Bernsteinsäure enthält, als der durchsichtige gelbe. 8 Unzen weissen Bernsteins gaben 6 Drachmen unreiner Säure, während dieselbe Quantität von klarem Bernstein nicht mehr als 3 Drachmen davon lieferten.

Steinkohlen.

Über Steinkohlen sind verschiedene ausführliche, in technischer Beziehung wichtige Untersuchungen angestellt worden von Schönberg†)

---

*) Pharm. Centralblatt, 1839. p. 159.

**) Journ. für pract. Chemie. XVI, p. 486 u. XVII, p. 16.

***) Journ. de Chim. Med. V, p. 276.

†) Journ. für pract. Chemie, XVII, p. 417.

und von Apelt und Schmid*),
jedoch nur hinweisen kann.

Gährung und ihre Producte. Ansichten von der Gährung und ihrer wirkenden Ursache.

Über die Phänomene, welche
nennen, sind von Liebig**) s
Speculationen mitgetheilt worden,
denen mit Interesse gelesen werden
che nicht allen hier aufgestellten
stimmen. Die Grundidee drückt er in

1. *Aus einfacheren Verbindung*
mente sich gegenseitig vereinigen,
nische Körper einer höheren Ord
anderen Eigenschaften begabt sind.
mit wenigen Worten aus, was bei
in der lebenden Natur vorgeht. D
Gährungs-Phänomene dagegen,
nachdem der Einfluss der lebenden
gehört hat, gehen in entgegengeset
wobei

2. *Diese zusammengesetzten At*
heren Ordnung in zwei oder me
complexe Atome einer niedrigeren
fallen, in Folge des aufgehobenen
in den Attractionen ihrer Element

Diese Störung des Gleichgewic
ursacht durch

a) *Wärme;*
b) *Berührung mit einem diffe*
c) *Einfluss eines bereits in*
phose begriffenen Körpers.

Unter Berührung mit einem di

---

*) Journ. für pract. Chemie. XVIII. p.

**) Annal. der Pharmac. XXX, p. 241 und
gend. Ann. XLVIII, p. 206.

per versteht Liebig hier das, was ich Katalyse genannt habe, wenn nämlich ein Körper, entweder ohne im Mindesten verändert zu werden, oder ohne eines seiner Elemente gegen ein Element des verändert werdenden Körpers auszuwechseln, die Zerstörung dieses letzteren veranlasst, z. B., wenn fein zertheiltes Platin, Silberoxyd, oder das Fibrin des Bluts das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoffgas zersetzen. Wiewohl er die Wirkung einer solchen Kraft zugiebt, so schreibt er doch der dritten der angeführten Ursachen der Störung des Gleichgewichts diese, ohne Vergleich, allgemeinste und wichtigste Rolle zu.

Er sucht den früher in der Wissenschaft nicht aufgestellten Satz zu beweisen: *dass ein in chemischer Wirksamkeit begriffener Körper den Körpern, mit welchen er sich in Berührung befindet, eine Neigung mittheilt, in ähnliche Wirksamkeit zu kommen*, und die Beweise für diese neue Ursache der Zerstörung organischer Körper ist der Hauptgegenstand dieser Abhandlung. Ein brennbarer Körper, der mit einem brennenden in Berührung kommt, wird selbst entzündet und brennt; mit Silber zusammengeschmolzenes Platin wird mit jenem von Salpetersäure aufgelöst, dadurch, dass der Lösungszustand des Silbers einen ähnlichen bei dem Platin hervorbringt. Wenn Wasserstoffsuperoxyd auf Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd oder Silberoxyd trifft, so verlieren die beiden ersteren die Hälfte ihres Sauerstoffs und das letztere verliert ihn ganz. Stickstoff kann für sich nicht zu Salpetersäure verbrannt werden, aber mit Wasserstoff vermischt giebt die Verbren-

nung in Sauerstoffgas wasserhaltige
u. s. w.

Diese Beispiele überraschen viell
ersten Anblick; aber sie halten
Prüfung aus. Dass z. B. ein brenn
durch einen brennenden Körper ang
kann besser aus der blossen Temp
werden; dass Platin mit Silber von
säure aufgelöst wird, muss eine an
haben, weil dies nicht geschieht, w
tin mit Eisen, Zink, Kupfer oder Queck
den ist. Das Mangansuperoxyd, welc
Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, verli
nen Sauerstoff, die Krystalle liegen
setzung des Wasserstoffsuperoxyds noc
unverändert da; und die Verwandlu
stoffs in Salpetersäure bei der Ver
Wasserstoffs wird durch die Möglich
haltige Salpetersäure hervorzubrin
Diese Beispiele sind also nicht vo
dass sie als Beweis betrachtet we
die chemische Activität, worin ein K
fen ist, habe das Vermögen, einen
per, der im Übrigen unter gleich
unverändert bliebe, in einen glei
von chemischer Activität zu versetze
gen zu wollen, dass die Idee von
Mittheilungs-Vermögen von in chem
samkeit begriffenen Körpern ganz
muss ich doch bemerken, dass di
dieser Vorstellung angeführten Th
andere und vielleicht genügendere
bar sind, woraus also folgt, dass de
er also als wahr angenommen werden

Beweise bedarf, die von der Beschaffenheit sein müssen, dass sie auf keine andere Weise erklärt werden können. Seitdem eine katalytische Wirkung durch Berührung zugegeben worden ist (und sie gehört gegenwärtig zu den unbestreitbaren Thatsachen, so wie sie auch aller Wahrscheinlichkeit nach weit allgemeiner wirksam ist, als man noch im Allgemeinen glauben zu wollen scheint), so ist es unmöglich zu entscheiden, wo sie an dem chemischen Process *nicht* Theil nimmt, sie kann von Körpern ausgeübt werden, die selbst zerstört werden, und dabei können Verhältnisse von wechselseitigen Äquivalent-Auswechselungen stattfinden, die jedoch nicht stattgefunden hätten, wenn sie nicht von Anfang an durch die katalytische Wirksamkeit bedingt und dann durch diese unterhalten worden wären, Umstände, worüber gegenwärtig nichts auf experimentalem Wege ausgemittelt werden kann; aber wenn wir dabei in der Hoffnung, richtigere Ansichten von diesen, jetzt unmöglich richtig erklärbaren, complexen Verhältnissen geben zu können, sie in eine einzige hypothetische Vorstellung zusammenwerfen, dass nämlich ein in chemischer Wirksamkeit begriffener Körper das Vermögen habe, durch seine Gegenwart einen anderen, sonst indifferenten Körper in dieselbe Art von chemischer Wirksamkeit zu versetzten, so bekommen wir nur eine scheinbare Erklärung, durch welche wir zu verstehen glauben, was wir nicht begriffen haben, und wodurch die Aufmerksamkeit von dem abgelenkt wird, was unerklärt ist, und was dann um so viel länger unausgemittelt bleibt. Ich erlaube mir, auf's Neue zu wiederholen, was ich schon

schaft durch scheinbare, zu frühzei
Erklärungen immer verliert und das
richtige Methode, zu sicheren Kenntn
men, darin besteht, dass man das U
unerklärt lässt, bis die Erklärung
später aus Thatsachen von selbst her
so klar sind, dass getheilte Meinun
kaum entstehen können. In den W
nicht mehr einsehen zu glauben, a
lich und klar einzusehen ist, und da
Gegenstand der weiteren Forschung
ten, ist eine Regel, von der man ni
chen sollte, deren Beobachtung aber
jenigen am schwersten fällt, die n
Geist und reicher Einbildungskraft b

Liebig hat in dieser interessan
lung den grössten Theil von chemisch
phosen berührt, als Folgen des an
Vermögens, den Zustand von eingetr
scher Wirksamkeit mitzutheilen. W
gährung insbesondere anbetrifft, so
so, dass die Hefe ein selbstveränder
sei, der seinen Zustand chemischer Ze
Zucker mittheile, welcher darin fortfa
noch unveränderte Hefe übrig ist; der
trete sofort aus diesem Zersetzungs
rungszustand heraus, sobald die Ve
der Hefe aufgehört habe. Der Raum
nicht, in weitere Einzelheiten einz
ich muss desshalb in Betreff derselben
handlung verweisen, die ausgezeichn
ihren Reichthum an interessanten Ide

Soubeiran*) hat eine Menge von Versuchen durchgegangen, um wasserfreien Alkohol durch Rectification darzustellen. Das Resultat ist, dass ungelöschter Kalk, wenn er ein oder zwei Tage in einer Temperatur von $+30^0$ bis $+40^0$ auf den Alkohol wirkt, weit kräftiger ist, als Chlorcalcium, welches ausserdem Alkohol chemisch gebunden zurückhält. Um aber den Kalk mit einigem Vortheil anwenden zu können, muss der Alkohol bereits schon sehr concentrirt sein, und dazu eignet sich nichts so gut, als dass man ihn über wasserfreies kohlensaures Kali abdestillirt, wobei man ihn mit Leichtigkeit und ohne Verlust von einem Gehalt von 94 oder 95 Procent bekommt. Dieser wird dann ein Paar Mal nach einander über wasserfreie Kalkerde rectificirt, von der man 500 Grammen auf jedes Liter Alkohol anwendet.

Alkohol. Rectification desselben.

Producte der Metamorphose des Alkohols. a) Mit Schwefelsäure.

Bekanntlich wird Schwefelsäure, wenn man sie auf die gewöhnliche Weise zur Bereitung von Äther aus Alkohol anwendet, zuletzt schwarz und dick, worauf sie bei der Verdünnung mit Wasser eine schwarze aufgequollene Substanz absetzt, die bis jetzt nicht untersucht worden war. Lose**) und Erdmann***) haben diesen Körper einer chemischen Analyse unterworfen und gezeigt, dass er aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff besteht, in einer bis jetzt weniger gewöhnlichen Verbindungsart.

Lose bereitete ihn auf folgende Weise: destillirte Schwefelsäure von 1,84 specif. Gewicht

*) Annal. der Pharmac. XXX. pag. 256.

**) Poggend. Ann. XLVII. pag. 619.

***) Journ. für pract. Chemie. XV. pag. 14.

lirten Retorte bis zu + 150° erhitzt und dann in dieselbe die Dämpfe von kochendem wasserfreien Alkohol geleitet. Dabei begann sehr bald die Bildung von ölbildendem Gas, schwefliger Säure, Kohlensäure, Weinöl und Wasser, welche abdestillirten. Die Temperatur des Gemisches wurde bei + 160° unterhalten, bis die Masse so dick geworden war, dass der Alkohol anfing, unverändert überzugehen, worauf die Operation unterbrochen wurde. Die schwarze Masse in der Retorte wurde nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, filtrirt und das Ungelöste auf dem Filtrum so lange gewaschen, bis das durchgehende Wasser nicht mehr durch Chlorbarium gefällt wurde, und eine bräunliche Farbe hatte. Getrocknet bildet er eine rein schwarze Masse mit glänzendem Bruch. Er zeigt nun die sonderbare Eigenschaft, dass er, wenn man ihn in einem offenen Platintiegel erhitzt, im Anfange verbrennt, aber bald eine graue, Asche ähnliche Masse zurücklässt, die auch bei mehreren Stunden lang fortgesetztem Glühen nicht weiter verbrennt. Erst wenn man sie herausnimmt, zu Pulver zerreibt und zuweilen mit starker Salpetersäure befeuchtet, glückt es, sie so zu verbrennen, dass nichts davon übrig bleibt *). Der schwarze Körper ist ausserdem ganz indifferent gegen die meisten Reagentien. Alkalien, sowohl kaustische als auch kohlensaure, sind ohne alle Wirkung

*) Es ist in der That sehr zu bedauern, dass dieser so schwer verbrennliche Rückstand nicht besonders analysirt wurde; denn es ist ganz klar, dass er eine neue und ganz eigenthümliche Verbindung ist, die wegen ihrer geringen Verbrennlichkeit merkwürdig bleibt.

darauf, auch beim Kochen. Beim Schmelzen mit Kali giebt er brennbare Gase, und das Alkali wird theils mit Schwefel, theils mit Schwefelsäure verbunden. Von concentrirter Salpetersäure wird er beim anhaltenden Kochen vollständig zerstört. Bei der trocknen Destillation giebt er schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Wasser und sublimirten Schwefel. Die Mittelzahl von 4 Analysen giebt:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	62,763	27	62,617
Wasserstoff . .	4,014	21	3,975
Schwefel . . .	6,226	1	6,103
Sauerstoff . . .	26,997	9	27,305.

Lose schlägt als rationelle Formel $9C^5H + \ddot{S} + 6\dot{H}$ vor, die jedoch schwerlich annehmbar sein möchte. 6 Atome Wasser, die sich nicht entfernen lassen, ist unwahrscheinlich, ebenso 21 Atome Wasserstoff, und da der Wassergehalt in den Versuchen zwischen 3,79 und 4,25 Procent variirt, so kann er eben so gut durch eine von den wahrscheinlicheren Zahlen 20 oder 22 Atome, d. h. 10 oder 11 Äquivalente, ausgedrückt werden.

Erdmann fand bei seiner Analyse 75,5 Kohlenstoff, 5,7 Wasserstoff, 15,169 Sauerstoff und 3,631 Schwefel. Aber er hielt den grauen, ascheähnlichen Körper für schwefelsaure Salze, die er von der zu dem Versuche angewandten undestillirten Schwefelsäure herleitete, und die sich bei seinen Versuchen bis zu 17,3 Procent beliefen, die bei der Berechnung der Verbrennungsproducte abgezogen wurden. Wird aber das Resultat von Erdmann's Verbrennungsversuchen auf die Quantität angewendet, welche er zur Verbrennung nahm, ohne etwas davon für Asche zu halten, so ent-

Wasserstoff, 6,744 Schwefel und 26,209 Sauerstoff, was sehr nahe mit Lose's Analyse übereinstimmt und zu beweisen scheint, dass, wie dieser Körper auch zusammengesetzt betrachtet werden mag, seine procentische Zusammensetzung doch ziemlich richtig ausgemittelt worden ist.

b) Mit Salpetersäure.

Golding Bird*) hat einige Versuche über die Reaction zwischen Alkohol und Salpetersäure angestellt, welche darlegen, dass die erste Einwirkung in der Hervorbringung von salpetrigsaurem Aethyloxyd und Zuckersäure (künstlicher Apfelsäure) besteht. Darauf werden Aldehyd und Oxalsäure gebildet, so dass der Aldehyd überzugehen anfängt, wenn die Destillation des Äthers endigt.

c) Mit Überchlorsäure.

Weppen**) hat, unter Wöhlers Leitung, Versuche über die Wirkung der concentrirten Überchlorsäure auf Alkohol angestellt. Er fand, dass diese Säure bei der Destillation mit ihrem doppelten Volum 90 procentigen Alkohols gewöhnlichen Äther bildet, und dass, wenn die Masse zu sehr concentrirt wird, sich ein weisser Dampf entwickelt, der nach Weinöl riecht, und die Masse sich schwärzt, ohne dass sich aber die Überchlorsäure zersetzt. Wird dann mehr Alkohol zugesetzt, so erhält man bei neuer Destillation mehr Äther, ganz so wie bei der Schwefelsäure. Die saure Flüssigkeit enthält keine Verbindung des Aethyloxyds mit Überchlorsäure, die der Weinschwefelsäure entspricht. Dieser Versuch ist in

---

*) L. and. E. Phil. Mag. XIV, p. 324.

**) Annal. der Pharmac. XXIX, p. 317.

weil eine Säure, die man für sehr leicht zersetzbar halten sollte, keinen Sauerstoff abgiebt, und zweitens, weil sich daraus zu ergeben scheint, dass keine der Weinschwefelsäure entsprechende Verbindung an der Ätherbildung Theil hat.

Äthionschwefelsäure.

Im vorhergehenden Jahresberichte, S. 568, führte ich die Resultate von einigen Versuchen an, die Magnus über die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf wasserfreien Alkohol angestellt hatte. Diese sind nun ausführlich beschrieben worden *) Um die krystallisirte Verbindung der Säure mit dem Alkohol zu erhalten, hat er folgendes Verfahren angewandt: In einer Flasche mit weiter Öffnung, die hermetisch verschlossen werden kann, wurden die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure bis zu einer gewissen Quantität verdichtet, in dieselbe ein mit wasserfreiem Alkohol gefülltes, ½ Zoll weites Glasrohr gestellt, die Flasche verschlossen und in Ruhe gelassen. Der Alkohol absorbirte den Dampf der Säure und diese den Alkohol, bis keine weitere Einwirkung mehr stattfand. Darauf wurde das Glasrohr in eine eben so beschaffene Flasche mit Schwefelsäure gebracht, und nach beendigter Wirkung in eine dritte, worauf der Alkohol in eine feuchte Krystallmasse verwandelt war, die in der Luft rauchte. Dabei entwickelte sich keine schweflige Säure. Um die Krystalle von der Säure zu befreien, wurden sie auf eine, durch Glühen von aller Feuchtigkeit befreiete Scheibe von unglasirter Porcellanmasse gelegt und so schnell wie möglich

---

*) Poggend. Annal. XLVII, p. 509.

Gewicht, bis sie bei + 150° anfangen zersetzt zu werden, aber die Analyse zeigt doch, dass dieses Salz 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff mehr, als das Kalisalz enthält, die dann wahrscheinlich als Krystallwasser anzusehen sind. Das *Ammoniaksalz* krystallisirt leicht und bis auf den letzten Tropfen. Die Bereitung des *Barytsalzes* erfordert viele Aufmerksamkeit. Seine Lösung wird in gelinder Wärme concentrirt, die niemals nahe + 100° kommen darf; so bald sie anfängt Salz abzusetzen, wird sie mit wasserfreiem Alkohol verdünnt, wodurch äthionsaurer Baryt ausgefällt wird, aber wenn so viel Alkohol zugesetzt worden ist, dass das klare Liquidum 0,9 specif. Gewicht hat, so hört man mit dem Zusetzen auf, weil durch mehr Alkohol auch isäthionsaurer Baryt niedergeschlagen wird. Nimmt man aber zur Fällung keinen wasserfreien Alkohol, so bekommt die Flüssigkeit ein zu grosses Volum, so dass eine grössere Menge von äthionsaurem Baryt darin aufgelöst zurückbleibt. Der erhaltene lockere Niederschlag wird mit 65 procentigem Alkohol ausgewaschen. Um jedoch das ausgefällte Salz vollkommen rein zu bekommen, muss es mehrere Male nach einander in ein wenig Wasser aufgelöst und daraus mit Alkohol wieder gefällt werden. Um den Niederschlag völlig von dem ihm hartnäckig anhängenden Alkohol zu befreien, überlässt man ihn der freiwilligen Abdunstung. In reinem Zustande bedarf es zu einer völlig gesättigten Auflösung 10 Theile Wasser von + 20°. Die Lösung ist gegen Wärme um so empfindlicher, je concentrirter sie ist; sie verwandelt sich durch

Kochen leicht in schwefelsauren und isäthionsauren Baryt, selbst in trockner Gestalt fängt diese Zersetzung bei + 100° an. Das *Kalksalz* und *Bleioxydsalz* krystallisiren und sehen wie das Barytsalz aus. Das *Kupferoxydsalz* krystallisirt schwierig.

Ein Paar von diesen Salzen sind mit folgenden Resultaten analysirt worden:

	Kalisalz.			Natronsalz.		
	Gefund.	At.	Berech.	Gef.	At.	Berech.
Kohlenstoff	8,422	4	8,370	9,146	4	9,080
Wasserstoff	1,744	10	1,708	2,271	12	2,224
Sauerstoff		1	2,738		2	5,940
Schwefelsäure . .		2	27,442		2	29,767.
Schwefelsaures Salz	59,700	2	59,742	52,23	2	52,989.

Ich erinnere hierbei an die Erklärung dieser Zusammensetzung, welche ich im vorigen Jahresberichte, S. 568, angeführt habe, dass nämlich, da das Natronsalz deutlich Wasser enthält, das es nicht eher, als bei anfangender Zersetzung verliert, ein solches Verhältniss auch bei dem Kalisalze denkbar wäre, und dass, wenn es 1 Atom Wasser auf 2 Atome Salz enthält, die Formel der Äthionsäure vereinfacht werden kann in $C^2H^4\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$ oder Elaylschwefelsäure, ohne dass ich aber glaube, dass diese Ansicht einen Vorzug vor der von Magnus gegebenen verdient, so lange der Wassergehalt in dem Kalisalze nicht bewiesen werden kann.

Magnus hat im Übrigen einige Versuche mit diesem Salze nach der Liebig'schen Probe auf Unterschwefelsäure angestellt. Das Salz wurde in gelinder Hitze mit Kalihydrat geschmolzen. Es zeigte sich, dass auch das äthionsaure Kali die Bildung von schwefligsaurem Kali veranlasst. Aber

Magnus's Versuch scheint den Schlüssel für die richtige Erklärung dessen, was hierbei vorgeht, zu geben, woraus dann wieder folgt, dass diese Probe über den Oxydationsgrad, in welchem sich der Schwefel in der Verbindung befindet, nichts beweist. Wird äthionsaures oder isäthionsaures Kali mit Kalihydrat bis zum blossen Zusammensintern erhitzt, so erhält man das Kali mit nur einem Theil der Schwefelsäure verbunden; erhitzt man aber gerade bis zum Schmelzen, so bekömmt man beinahe zwei Mal so viel Schwefelsäure, oder nahe die Quantität, welche erhalten werden muss. Erwägt man dies, so ergiebt sich daraus, dass die mit dem organischen Körper verbundene Schwefelsäure, welche dadurch die Eigenschaft verloren hat, von Basen gebunden zu werden, in dem Augenblicke, wo sie aus diesem Zustande übergeht, durch den organischen Körper theilweise zu schwefliger Säure reducirt wird, bevor sie aus der Verbindung ganz herausgetreten ist, und es ist dann diese schweflige Säure, welche in dem Alkali gefunden wird. Magnus scheint jedoch zu vermuthen, dass sich zuerst schwefligsaures Alkali bilde, dessen schweflige Säure hernach zu Schwefelsäure oxydirt werde auf Kosten von Sauerstoff des organischen Körpers, was wohl nicht recht wahrscheinlich ist.

In Betreff von Regnault's Angabe, (Jahresb. 1839, S. 441), dass man aus Elaylgas und wasserfreier Schwefelsäure eine krystallisirte Verbindung erhalte, die aus $C^2H^4\ddot{S}$ bestehe, und deren Eigenschaften sämmtlich mit denen des von Magnus beschriebenen Körpers übereinstimmen, so hält Magnus ihre Formel für unrichtig und

glaubt, dass sie 1 Atom Schwefelsäure zu wenig oder 1 Atom CH^2 zu viel angebe. Er hat sie dargestellt, analysirt, und mit der oben beschriebenen ganz gleich zusammengesetzt gefunden. Auch hat er vergebens versucht, Althionsäure darzustellen; sie wurde immer als ein Gemisch von Äthionsäure und Isäthionsäure erkannt; sie ist keine eigenthümliche Säure.

d) Bei der Zersetzung auf glühendem Platinschwamm.

Mertens*) hat in Gemeinschaft mit Stass die Versuche fortgesetzt, welche im Jahresberichte 1839, S. 451, über die Producte angeführt wurden, die bei der unvollständigen Verbrennung des Alkohols entstehen, und dabei Essigsäure, Ameisensäure, Aldehyd und eine andere Säure erhalten, die die Eigenschaft besass, beim Sättigen mit Silberoxyd und gelindem Erwärmen das Silberoxyd ohne alle Gasentwickelung zu reduciren, worauf die Flüssigkeit essigsaures Silberoxyd aufgelöst enthielt. Beim Sättigen mit Kupferoxyd wurde ein Salz erhalten, welches beim Erhitzen Kupferoxydul absetzte und darauf essigsaures Kupferoxyd war. Diese Eigenschaften stimmen sehr vollständig mit denen der acetyligen Säure überein, wodurch also Liebig's Angabe, dass diese Säure der characteristische Bestandtheil der Lampensäure sei, bestätigt worden ist. Es glückte jedoch nicht, die neue Säure von der Essigsäure so zu scheiden, dass sie für sich studirt werden konnte.

Äther- und Äthyloxyd-Verbindungen. Théorie für die Bildung des Äthers.

H. Rose**) hat über die Bildung des Äthers aus Schwefelsäure und Alkohol eine Ansicht aufgestellt, die sich in der Kürze in folgenden Punk-

*) Journ. für pract. Chemie. XVIII, pag. 372.

**) Poggend. Ann. XLVIII, pag. 463.

ten zusammenfassen lässt, von denen mehrere mit Liebig's Ansicht übereinstimmen. Der Alkohol ist das Hydrat vom Äthyloxyd. Schwefelsäure zersetzt dieses Hydrat in Wasser, welches $\dot{H}^3 \dddot{S}$ bildet, und in Äthyloxyd, welches $_{10}^{4}\, \dot{Ae}\, \dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$ bildet. Wird das Gemisch von diesen beiden bis zu einem gewissen Grade erhitzt, so wird das Äthyloxyd in $\dot{Ae}\, \dddot{S}$ durch einen Theil des Wassers in $\dot{H}^3 \dddot{S}$ ausgefällt oder abgeschieden, es bildet sich $\dot{H}\, \dddot{S}$ und das freie Äthyloxyd verflüchtigt sich. Hierbei würde die Ätherbildung auf der Zersetzung der Weinschwefelsäure durch Wasser beruhen, gleichwie z. B. das Wasser die Oxyde von Zinn, Wismuth und Antimon aus ihren Lösungen in Säuren abscheidet. Diese Theorie unterscheidet sich von der von Liebig nur dadurch, dass sie der Gegenwart von Wasser eine Rolle zuschreibt, während dagegen Liebig die Abscheidung des Äthyloxyds nur von der Temperatur herleitet. Rose fügt hinzu, dass er diese Theorie nur für die Bildung des Äthers mit Schwefelsäure geltend betrachte. Aber die Theorie für die Bildung des Äthers aus Alkohol muss bei allen sauren Körpern, die mit dem Alkohol Äther bilden, dieselbe sein. Wenn einige derselben Äther bilden, ohne dass ein der Weinschwefelsäure analoger Körper dabei entsteht, so zeigt dieser Umstand, dass die Bildung der Weinschwefelsäure ein Phänomen ist, welches gleichzeitig stattfindet, in dem aber die Ursache der Ätherbildung nicht gesucht werden kann. Wir wissen, dass z. B. concentrirte Borfluorwasserstoffsäure mit Alkohol Äther bildet, und wir haben kurz vorher

gesehen, dass Überchlorsäure dasselbe bewirkt, ohne dass eine Verbindung zwischen diesen Säuren und Aethyloxyd entdeckt werden konnte. Aber die Kräfte, welche bei der Anwendung dieser letzteren Säuren wirksam sind, für was man sie auch halten mag, müssen wohl auch bei der Anwendung von Schwefelsäure wirkend sein, und dann die Bildung des Äthyloxyds veranlassen, welches in die Weinschwefelsäure eintritt. Liebig's und Rose's Ansichten mögen für die Darlegung, wie das Äthyloxyd frei von Schwefelsäure erhalten wird, als richtig betrachtet werden, aber sie können keine richtigen Erklärungen für die Ursache der Metamorphose des Alkohols in Äthyloxyd und Wasser sein.

Salpetrigsaures Äthyloxyd.

Liebig*) hat folgende Vorschrift für die Darstellung des salpetrigsauren Äthyloxyds, des sogenannten Salpeteräthers, gegeben. In einer Retorte wird 1 Theil Stärke mit 10 Theilen Salpetersäure von 1, 3 specif. Gewicht erhitzt. Von dem Halse der Retorte wird ein rechtwinklich gebogenes, 24 bis 36 Zoll langes Glasrohr durch einen dicht schliessenden Kork auf den Boden einer tubulirten Flasche geführt. Das Rohr muss während der Operation mit feuchten Tüchern kühl gehalten werden. In der Flasche befindet sich ein Gemisch von 2 Theilen 85 procentigen Alkohols und 1 Theil Wassers. Die Flasche steht in einem Gefäss, worin sie mit kaltem Wasser umgeben wird. Von der anderen Oeffnung der Flasche geht ein Glasrohr durch ein Kühlrohr und

---

*) Annal. der Pharmac. XXX. pag. 142.

ist zur Aufnahme des Äthers mit einem gehörigen Recipienten versehen.

Die Stärke zersetzt die Salpetersäure in salpetrige Säure, die sich verflüchtigt und in den wasserhaltigen Alkohol einströmmt, der dadurch sogleich unter Entwickelung von Wärme in Äther verwandelt wird. Man muss ihn so kalt halten, dass seine Temperatur nicht + 17° bis + 18° übersteigt. Bei dieser Temperatur ist der neu gebildete Äther gasförmig und destillirt in einem ununterbrochenen Strom ab, so dass man in den Recipienten eine Menge des Products erhält. Er enthält ein wenig Alkohol, der mit Wasser weggenommen werden kann, worauf man den abgegossenen Äther auf geschmolzenes Chlorcalcium giesst, um ihn vom Wasser zu befreien.

Er ist blassgelb, riecht sehr angenehm und äpfelähnlich, hat 0,947 specif. Gewicht bei + 15° und kocht bei + 16°,4. Ein Beweis seiner Reinheit ist, dass er mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol vermischt salpetrigsaures Kali absetzt, ohne sich zu färben. Der gewöhnliche Salpeteräther kocht zwischen + 21° und + 22°, enthält Aldehyd und wird in Folge dessen durch in Alkohol aufgelöstes Kalihydrat braun.

Essigsaures Äthyloxyd.

Bette*) hat gezeigt, dass Bleizucker zur Bereitung von Essigäther eben so vortheilhaft ist, wie essigsaures Natron, nur muss man, gleichwie bei dem letzteren, zur Zersetzung des Bleisalzes die doppelte Quantität Schwefelsäure anwenden, weil die einfache Menge nicht den ganzen Alkoholgehalt in Äther zu verwandeln vermag.

*) Annal. der Pharmac. XXXI, p. 204.

Liebig*) wendet auf 15 Theile Schwefelsäure 6 Th. Alkohol von 0,835 und 10 Th. essigsaures Natron an. Der Überschuss von Säure im Äther wird mit Kalihydrat weggenommen, und Wasser und Alkohol durch Rectification über ein gleiches Gewicht Chlorcalcium.

Zimmetsaures Aethyloxyd.

Herzog*), Marchand**) und Plantamour***) (S. 402) haben das zimmetsaure Aethyloxyd untersucht und gleiche Resultate erhalten. Man bereitet dasselbe durch Kochen von 2 Theilen Zimmetsäure, 4 Th. wasserfreien Alkohols und 1 Th. Salzsäure in einer Retorte, wobei man das Überdestillirende mehrere Male zurückgiesst und umdestillirt. Der Äther ist wenig flüchtig und bleibt in der Retorte zurück. Er wird mit Salzsäure von Wasser befreit und über Bleioxyd rectificirt, wobei das zuerst übergehende Wasser nicht aufgesammelt wird. Es ist klar, etwas gelblich, riecht und schmeckt gewürzhaft und zimmetartig, hat 1,13 specif. Gewicht und kocht bei $+260^{0}$. Löst sich unbedeutend in Wasser, aber leicht in Alkohol und Äther. Wird durch Kali leicht in Zimmetsäure und Äther zersetzt. Scheint nach Marchand eine eigenthümliche Verbindung mit Ammoniak einzugehen. Rauchende Salpetersäure wirkt wenig darauf. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Herzog	Marchand	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	75,213	75,32	22	75,362
Wasserstoff	6,947	6,89	24	6,711
Sauerstoff	17,890	17,79	4	17,927

$= C^{4}H^{10}O + C^{18}H^{14}O^{3}$.

*) Annal. der Pharmacie, XXX, p. 144.

**) Archiv der Pharmacie, XVII, 72.

***) Journ. für pract. Chemie, XVI, p. 429.

Hippursaures Aethyloxyd.

Stenhouse *) hat in Liebig's Laboratorium das hippursaure Äthyloxyd dargestellt und analysirt. Er löste die Hippursäure in Alkohol von 0,815 und destillirte die Lösung, während in dieselbe ein Strom von Salzsäuregas geleitet wurde. Das Destillat wurde fortwährend cohobirt. Es war ein mehrstündiges Kochen erforderlich, ehe alle Hippursäure mit Äthyloxyd verbunden war. Die Masse in der Retorte bildete eine dicke ölähnliche Flüssigkeit, die beim Vermischen mit Wasser ein farbloses, dickes Liquidum absetzte, welches ällmälig in langen, weissen, seideglänzenden Nadeln krystallisirte, die sich wie Fett anfühlen liessen. Es ist geruchlos, schmeckt scharf und etwas terpenthinartig, röthet nicht Lackmus, wenn alle Salzsäure ausgewaschen ist, löst sich wenig in kaltem und etwas mehr in kochendem Wasser. In Alkohol und Äther ist es nach allen Verhältnissen auflöslich und wird aus diesen Lösungen krystallisirt erhalten. Setzt man ein wenig Wasser zu der Lösung in Alkohol, so schiesst es daraus in Sternen von halbzolllangen Nadeln an. Specif. Gewicht = 1,043 bei + 23°. Schmilzt bei + 44°, lässt sich dann bis auf + 32° abkühlen, bevor es wieder erstarrt. Kann nicht überdestillirt werden, sondern wird dabei zersetzt mit dem Geruch nach Bittermandelöl. In der Luft erhitzt, giebt es zuerst Dämpfe von Benzoësäure, entzündet sich darauf und brennt mit leuchtender, rusender Flamme. Von Alkali, auch von Ammoniak, wird es in Hippursäure und Alkohol zersetzt. Von Salpetersäure wird es in gelinder

*) Annal. der Pharmac. XXXI, p. 148.

Wärme zerlegt, setzt dabei Hippursäure ab, die bei länger fortgesetzter Einwirkung in Benzoësäure und darauf in Benzoësalpetersäure übergeht. Schwefelsäure schwärzt sich damit und scheidet Benzoesäure ab. Salzsäure scheidet beim Kochen Hippursäure und ein wenig Benzoësäure ab. Durch Chlor wird es unter Entwickelung von Salzsäuregas zersetzt, dabei entsteht ein eigner, farbloser, krystallisirender Körper, der noch nicht untersucht ist. Diese Ätherart wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	64,06	22	64,16
Wasserstoff	6,45	26	6,18
Stickstoff	5,96	2	6,75
Sauerstoff	23,53	6	23,91,

$= C^4H^{10}O + C^{18}H^{16}N^2O^5$.

Einwirkung von Chlor auf Ätherarten. Malaguti's Versuche

Ich habe im Jahresberichte 1839, S. 425, einige Versuche von Malaguti *) über die Producte der Einwirkung von Chlor auf Äther angeführt. Diese Versuche sind seitdem fortgesetzt und nun vollständig beschrieben worden. Die Resultate derselben gehören zu den interessantesten welche das Verzeichniss dieses Jahres aufzuweisen hat.

Aus älteren Versuchen ist es bekannt, dass, wenn man Äther mit Chlor behandelt und dabei keine besondere Sorge trägt, die Einwirkung zu vollenden, ausser Äthylchlorür, ein schwerer ölartiger Körper erhalten wird, der schwerer Salzäther genannt worden ist und welcher Aldehyd, Chloral, Formylsuperchlorid und noch unbekannte Verbindungen enthält. In seinen ersten Versu-

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXX. p. 337.

chen hatte Malaguti gezeigt, dass aus diesem Körper ein ölartiges Liquidum abgesondert werden konnte, dessen Zusammensetzung sich durch $C^4 H^6 Cl^2 O$ repräsentiren liess, und was ich im Jahresberichte 1839 am angeführten Orte als $C^2 H^6 O + 2 C Cl$ betrachtete, d. h. als eine Verbindung von 1 Atom Methyloxyd und 1 Atom Kohlenchlorür; was aber richtiger als $C^4 H^6 O^3 + 2 C^4 H^6 Cl^3$ zu betrachten sein möchte, also als eine Verbindung von 1 Atom wasserfreier Essigsäure und 2 Atomen Acetylsuperchlorid. Es ist auch das Endproduct, welches durch Chlor hervorgebracht wird, und auf welches Chlor nicht ferner mehr einwirkt, wie lange man sie auch mit einander in Berührung lässt. Um diesen Körper hervorzubringen verfährt man auf folgende Weise:

In z. B. 100 Grammen Äther, den man in einem Gefässe mit einem Kältegemisch umgeben hat, so dass sich die Temperatur des Äthers mehrere Grade unter 0° erhält, wird wasserfreies Chlorgas eingeleitet. Dies wird im Anfange vollkommen eingesogen und würde, wenn die Abkühlung nicht hinreichend wäre, eine für den Ausgang des Versuchs nachtheilige Erhitzung bewirken. Das Liquidum wird gelb und nimmt an Volum zu. Nach Verlauf von einigen Stunden ist die Flüssigkeit so mit Salzsäure gesättigt, dass diese anfängt, in Gasform entwickelt zu werden. Dem Salzsäuregas folgt Äthylchlorür mit, und dieses kann abgeschieden werden, wenn man das Gas in einem geeigneten Apparat in Wasser von + 20° leitet, von dem das Salzsäuregas eingesogen wird, das Äthylchlorür aber wieder abde-

stillirt und für sich aufgesammelt werden kann. In diesem Zeitpunkte muss besonders gut abgekühlt werden. Nach einiger Zeit wird die im Anfange äusserst heftige Entwickelung von Salzsäuregas schwächer und die Bildung des Äthylchlorürs beginnt dann aufzuhören. Jetzt wirkt auch das Chlor schwieriger ein; das Äthergefäss wird mit Wasser von gewöhnlicher Lufttemperatur umgeben und, unter rasch fortgesetzter Einleitung von Chlor, die Temperatur des Wassers allmälig vermehrt; die Temperatur wird dann bei $+90^{0}$ unterhalten und nach 36 bis 38 Stunden lässt man das Wasser eine Weile kochen. Für die angeführte Ätherquantität sind gewöhnlich 40 Stunden hinreichend, um die Einwirkung des Chlors zu vollenden.

Man hat dann ein gelbes, saures, rauchendes Liquidum, welches schwerer als Wasser ist und welches man in einer flachen Schale im Wasserbade erhitzt, um daraus alle flüchtigen Körper und den grössten Theil der Salzsäure auszutreiben. Wenn diese Temperatur nicht mehr hinreicht, wird es etwas über $+100^{0}$ erhitzt, mit der Vorsicht, dass man es, sobald es anfängt eine etwas tiefere Farbe zu bekommen, sogleich abkühlt. Diese Färbung pflegt zwischen $+135^{0}$ und $+142^{0}$ einzutreffen. Das Liquidum ist noch sauer und rauchend; man giesst es in Wasser, worin sein Volum und seine Flüssigkeit abnimmt, sein specif. Gewicht aber zunimmt. Nach einigen Auswaschungen mit neuem Wasser ist es völlig neutral und von einem angenehmen Geruch. Es braucht jetzt nur über Schwefelsäure und Kalkhydrat im luftleeren Raume getrocknet zu werden.

Es ist ein klares, farbloses Liquidum; schmeckt und riecht nach Fenchel, hat 1,5008 specif. Gewicht und wird beim Erhitzen bis zum Kochen zersetzt und geschwärzt. Unter Wasser wird es allmälig in Salzsäure und Essigsäure zersetzt, aber da diese sich dabei in dem Wasser auflösen, so ist das unzersetzte immer noch eben so rein. Concentrirte Schwefelsäure schwärzt und verdickt sich damit, unter Entwickelung von Salzsäure. Wird das Gemisch destillirt, so erhält man ein wenig Chloral. Eine Lösung von Kalihydrat in Wasser zersetzt es nur unbedeutend schneller, als blosses Wasser, in Chlorkalium und essigsaures Kali. Von Kalihydrat in Alkohol wird es sogleich zersetzt, und wenn man dann das Gemisch ohne es vorher zu erhitzen, mit Wasser verdünnt, so fällt eine kleine Portion von einem öläbnlichen Körper nieder, der Formylsuperchlorid ist, welches, wie alle Umstände andeuten, nur eine mechanische Einmischung gewesen ist, und welches durch die angewandten Reinigungsmethoden nicht vollkommen abgeschieden werden konnte. Malaguti hat es wahrscheinlich zu machen gesucht, dass noch ein anderer Körper in kleiner Menge darin enthalten sei, wenigstens in dem rohen Product von der Einwirkung des Chlors, nämlich $C^2H^4O + C^2H^4Cl$, oder Elayloxychlorür, welches das Product der ersten Einwirkung des Chlors auf den Äther wäre, wobei 1 Äquivalent Wasserstoff in dem Äther gegen 1 Äquivalent Chlor ausgewechselt würde, und wovon die letzte Portion von dem Übrigen so eingehüllt wird, dass sie nicht völlig mit Chlor verbunden werden kann. Dieser Körper müsste dann durch Wasser in Salz-

säure und Aldehyd zersetzt werden, welches letztere auch wirklich in dem Wasser enthalten ist, womit die Verbindung gewaschen wird, und auch durch Chlor in Chloral verwandelt werden können. Im Übrigen ist die Entstehung sowohl von Aldehyd als auch von Chloral schon lange hinreichend erklärt.

Die Analyse der neuen Verbindung gab:

	Gefunden	Atome		Berechnet
Kohlenstoff	22,83	4	12	23,01
Wasserstoff . . .	2,95	6	18	2,81
Chlor	67,20	4	12	66,63
Sauerstoff	7,02	1	3	7,55.

Malaguti, der dieses Product nach den Ansichten der Substitutions-Theorie erklärt und dasselbe *Ether chloruré* nennt, hält es ganz einfach für einen Äther, in welchem 4 Atome Wasserstoff gegen 4 Atome Chlor ausgewechselt worden sind, und zwar auf eine solche Weise, dass das Chlor darin dieselbe Rolle spiele, wie der Wasserstoff. Es ist eine vollkommene Metalepsie mit Beibehaltung des Type chimique, wie wir aus Dumas's Erklärung, S. 260, ersehen haben. Vergleicht man aber das Verhalten des Äthyloxyds und das des neuen Körpers zu Reagentien, so findet man, wie schlecht die Thatsachen mit dieser Ansicht übereinstimmen. Das Äthyloxyd verändert sich nicht durch Wasser, aber das Chlor spielt seine Rolle, zersetzt Wasser, bildet Salzsäure und wechselt seinen Platz gegen Sauerstoff, wobei Essigsäure entsteht, ganz so wie es gewöhnlich mit den Chloriden von solchen Radicalen der Fall ist, welche Säuren bilden, woraus also klar hervorgeht, dass die Verbindung Acetylsuperchlorid ent-

halten muss, sie gehört wirklich zu der Klasse von Verbindungen, die, wenn die Substitutions-Theorie in einem weniger unchemischen Sinne genommen wird, Acetylsäure genannt werden sollte, in welcher 2 Atome Sauerstoff durch 2 Aquivalente Chlor ersetzt wären. Wir wissen, wie ich im vorigen Jahresberichte, S. 371, angeführt habe, dass dies Verbindungen zwischen wasserfreier Säure und Superchlorid sind, und dass sie in veränderlichen Atomverhältnissen stattfinden können. Hier zeigt sich dann sogleich, dass sie besteht aus:

1 Atom Essigsäure	=	4C +	6H		+ 3O
2 Atomen Acetylsuperchlorid	=	8C +	12H +	12Cl	
	=	12C +	18H +	12Cl +	3O,

wonach ihre Zersetzung durch Wasser und Alkali sogleich in die Augen fällt.

Es ist schwierig, solchen Verbindungen passende Namen zu geben. Ich habe viel darüber nachgedacht, wie für Verbindungen dieser Art eine solche Nomenklatur gebildet werden könnte, dass die Zusammensetzung in dem Namen ausgedrückt wird. Dies kann allerdings geschehen, aber die Namen werden lang und nicht wohlklingend. *Oxychlorür* könnte die Verbindung von einem Oxydul mit einem Chlorür bedeuten, *Oxychlorid* die Verbindung von einem Oxyd mit einem Chlorid, *Acichlorür* und *Acichlorid* die Verbindung von einer niedrigeren Säurestufe oder einer Säure mit dem entsprechenden Superchlorür oder Superchlorid. Mit griechischen Zahlwörtern kann man dann ausdrücken, welcher Bestandtheil nach einer multiplen Atomen-Anzahl in die Verbindung eingetreten ist. Z. B. *Schwefel-di-acichlorid* und *penta-acichlorid* würden die beiden be-

kannten Schwefelverbindungen $S Se^2$ und $S Se^3$,
sein, *Chrom-di-acichlorid* die bekannte Chlorverbindung. Das hier in Frage stehende Acetyl-Acichlorid würde dann *Acetyl-Acidichlorid* zu nennen sein. Aber man spricht lieber die relative Atomzahl aus, als dass man in der Rede so schwierig aussprechbare Worte anwendet, und im Schreiben wird es so leicht durch den generischen Namen unter Beifügung, der Formel ausgedrückt. Ich glaube daher, dass man am besten thut, wenigstens vorläufig mit der Nomenklatur nicht weiter zu gehen als bis auf die Benennung der Verbindungsarten, welche hier die Namen Oxychlorür, Oxychlorid, Acichlorür und Acichlorid umfasst, und die Art mit einer Formel zu bezeichnen.

Wird dieses Acetyl-Acichlorid mit Kalium behandelt, so wirkt es in der Kälte nicht darauf ein, aber in gelinder Wärme überzieht es sich mit Chlorkalium, welches alle Wirkung hemmt, so dass neues Kalium eingelegt werden muss. Dabei wird ein permanentes Gas entwickelt, welches sich nicht in Wasser löst und welches Malaguti durch glühendes Kupferoxyd leitete, wobei Chlor, Wasserstoff und Kohlenstoff erhalten wurden, in Verhältnissen, die einigermaassen der Formel $C^4 H^6 Cl^2 O$ entsprachen. Die Verbindung hat sich also in Acetyl-Acichlorür $C^4 H^6 O^2 + C^4 H^6 Cl^2$ verwandelt, oder in eine Verbindung von 1 Atom acetyliger Säure und 1 Atom Acetylsuperchlorür.

Acetylacisulfid.

Wird das Acetyl-Acichlorid in einer tubulirten Retorte bei einer Temperatur von nahe $+100^0$ erhalten und Schwefelwasserstoffgas durch dasselbe geleitet, so destillirt eine neue Verbindung

zähe zu werden, so dass das Destillations-Product nicht reichlich wird. Nach ein oder zwei Tagen erstarrt das Überdestillirte zu einer weichen, krystallinischen Masse. Die Krystalle werden zwischen Löschpapier ausgedrückt, um sie von einem öläbnlichen Körper, der sie verunreinigt und über dessen Natur Malaguti nichts angeführt hat, zu befreien. Werden die Krystalle in wenigem kochenden Alkohol aufgelöst, so schiessen daraus beim Erkalten nadelförmige Krystalle an, die oft zwei bis drei Linien lang erhalten werden. Man lässt die Lösung freiwillig verdunsten, so lange sich noch nadelförmige Krystalle daraus absetzen. Wird die Mutterlauge dann abgegossen, so setzen sich nun feine Blätter daraus ab, die eine andere, in Alkohol leichter lösliche Verbindung sind, die man durch Auflösen und Umkrystallisiren von der nadelförmigen Verbindung, die darin noch eingemischt zurückgeblieben sein kann, reinigt.

Diese beiden Verbindungen haben eine sehr interessante Zusammensetzung; sie enthalten Acetylsulfid verbunden mit dem Chlorid und der Säure. Die nadelförmigen Krystalle sind *Acetyl-Acisulfid* und die vorhergehende Verbindung, worin das Chlor vollkommen, Äquivalent für Äquivalent, durch Schwefel ausgewechselt ist. Sie sind farblos, riechen etwas nach Chlorschwefel, enthalten aber kein Chlor, schmelzen zwischen + 120° und + 123° und erstarren beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen, harten und spröden Masse. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther und werden in der

Alkohollösung durch Kalihydrat in essigsaures Kali und Schwefelkalium zersetzt. Bestehen aus:

	Gefunden	Atome		Berechnet
Kohlenstoff . .	35,86	4	12	36,16
Wasserstoff . .	4,58	6	18	4,42
Schwefel . . .	47,26	2	6	47,58
Sauerstoff . . .	12,30	1	3	11,84.

Malaguti nennt sie *Ether sulfuré* und betrachtet sie als Äther, worin 2 Äquivalente Wasserstoff durch 2 Äquivalente Schwefel, der die Rolle des Wasserstoffs spielt, ersetzt worden sind. Aus den Reactionen mit Kali ist es klar, dass sie aus Acetylsulfid, d. h. der Verbindung des Acetyls mit Schwefel, die der Essigsäure proportional ist, und aus wasserfreier Essigsäure bestehen, auf folgende Weise:

1 Atom Essigsäure	=	$4C + 6H + 3O$
2 Atome Acetylsulfid . . .	=	$8C + 12H + 6S$
1 Atom Acetyl-Acisulfid	=	$12C + 18H + 6S + 3O.$

Die leichter lösliche, in Blättern krystallisirte Verbindung ist fettig anzufühlen, gelblich, übelriechend, schmilzt zwischen + 70° und + 72° und erstarrt darauf zu einer blättrigen Masse. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther und ihre Lösung in Alkohol giebt mit Kali essigsaures Kali und sowohl Chlorkalium als auch Schwefelkalium. Sie ist schwierig von der vorhergehenden Verbindung völlig zu reinigen. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome		Berechnet
Kohlenstoff . .	27,60	4	24	28,12
Wasserstoff . .	3,56	6	36	3,44
Chlor	41,04	2	12	40,72
Schwefel . . .	18,90	1	6	18,50
Sauerstoff . . .	8,90	1	6	9,22.

Atom Formyl-Acichlorid, auf folgende Weise:

2 Atome Ameisensäure . . .	=	4C + 4H + 6O
1 Atom Formylsuperchlorid	=	2C + 2H + 6Cl
2 Atome Essigsäure	=	8C + 12H + 6O
1 Atom Acetylsuperchlorid	=	4C + 6H + 6Cl
	=	18C + 24H + 12Cl + 12O.

Eine viel weniger wahrscheinliche Zusammensetzung, die jedoch zu derselben Anzahl von einfachen Atomen führt, wäre, wenn man es aus 1 Atom Acetyl-Acidichlorid und 3 Atomen Ameisensäure bestehend betrachtete. Dass dieses nicht der Fall ist, zeigt im Uebrigen das Verhalten des benzoësauren Äthyloxyds gegen Chlor.

Benzoëäther nimmt Chlorgas schwierig und erst zwischen + 60° und + 70° auf, die Temperatur erhöht sich allmälig bis ungefähr auf + 100°, und, wenn keine Wirkung mehr bemerkt wird, destillirt man die Masse bei einer langsam vermehrten Temperatur, bis diese ungefähr auf + 190° gestiegen ist. Der Rückstand hat sich dann schon geschwärzt, ungeachtet die Masse nicht *in's Kochen* gekommen war. Das Übergegangene wird auf ungelöschten Kalk gegossen und nach einigen Stunden rectificirt, aber ohne dass es kocht und die Temperatur auf + 190° steigt. Als gut sammelt man das besonders auf, was zwischen + 175° und + 180° übergeht und lässt es einige Tage lang unter einer Glocke über ungelöschtem Kalk verweilen. Der neue Körper ist farblos, raucht etwas, riecht nach Benzoyl-Acichlorid, aber erstickend. Lackmuspapier wird darin nicht roth, aber es röthete sich in der Luft durch ihre Feuchtigkeit. Specif. Gewicht = 1,346 bei + 11°. Bei

+ 180° fängt es an zu kochen und dabei zersetzt zu werden. Durch Wasser wird es in einigen Stunden in Salzsäure, Essigsäure und Benzoësäure zersetzt. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome		Berechnet
Kohlenstoff . .	44,34	18	54	44,33
Wasserstoff . .	3,42	16	48	3,21
Chlor	42,28	6	18	42,78
Sauerstoff . . .	9,96	3	9	9,68.

Malaguti selbst betrachtet es nicht analog den vorhergehenden Verbindungen, als eine Verbindung von Benzoësäure mit Ether chloruré, sondern er nimmt an, dass es aus 1 Atom des letzteren und 1 Atom Chlorbenzoyl oder richtiger Benzoyl-Acichlorid bestehe. Es besteht dann aus:

2 Atomen Benzoësäure . . .	=	$28C + 20H + 6O$
1 Atom Benzoylsuperchlorid	=	$14C + 10H + 6Cl$
1 Atom Essigsäure	=	$4C + 6H + 3O$
2 Atomen Acetylsuperchlorid	=	$8C + 12H + 12Cl$
	=	$54C + 48H + 18Cl + 9O.$

Die schwarze Flüssigkeit in der Retorte, welche nicht stärker als bis zu + 190° erhitzt worden ist, kommt bei + 193° in's Kochen und giebt dann Chlorbenzoyl bei der Destillation. Was zurückbleibt, wenn die Temperatur auf + 200° gestiegen ist, enthält Benzoësäure, benzoësaures Äthyloxyd, ein wenig Chlorbenzoyl und einen schwarzen sauren Körper.

Camphersaures Äthyloxyd wird, wenn man es einem Strom von Chlorgas aussetzt und dabei erwärmt, unter Bildung von Salzsäure gelb und bei stärkerer Erhitzung farblos. Nach dem Erkalten ist es dick und schwerflüssig. Dann wird es ge-

Wasser und dann mit schwachem Alkohol, bis es neutral geworden ist, worauf man es in Alkohol auflöst und die Lösung im luftleeren Raum über Schwefelsäure verdunsten lässt, wobei sich die neue Verbindung in Gestalt eines dicken, farblosen Öls abscheidet. Die Mutterlauge wird zuletzt abgegossen. Die erhaltene Verbindung riecht angenehm, schmeckt anfangs wenig und hintennach anhaltend bitter. Specif. Gewicht = 1,386 bei + 14°. Wird bei der Destillation zersetzt, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Von Wasser und Kalihydrat wird sie schwierig zersetzt, von Kalihydrat in Alkohol vollkommen, wobei Chlorkalium, so wie essigsaures und camphersaures Kali entstehen. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome		Berechnet
Kohlenstoff . .	42,65	14	42	43,14
Wasserstoff . .	5,32	20	60	5,04
Chlor	35,20	4	12	35,69
Sauerstoff . . .	16,83	4	12	16,14.

Malaguti nennt sie *Ether camphorique chloruré*. Sie besteht aus 1 Atom Campheryl-Diacichlorid und 1 Atom Acetyl-Diacichlorid:

2 Atome Camphersäure . . . . = 20C + 28H + 6O
1 Atom Camperylsuperchlorid = 10C + 14H + 6Cl
2 Atome Essigsäure . . . . . . = 4C + 6H + 6O
1 Atom Acetylsuperchlorid . . = 8C + 12H + 6Cl
= 42C + 60H + 12Cl + 12O.

Oenanthsaures Äthyloxyd saugt Chlor begierig ein, erhitzt sich, wird gelb und entwickelt Salzsäure in Menge. Wenn zuletzt die Masse die Temperatur der Luft wieder angenommen hat und

sie gelinde, bis sie farblos geworden ist, wäscht sie darauf zuerst mit alkalischem und darauf mit reinem Wasser, und trocknet sie dann im luftleeren Raume über Schwefelsäure. Ihr Gewicht ist nun fast verdoppelt. Sie ist syrupdick, riecht angenehm, schmeckt bitter und unangenehm, hat 1,2912 specif. Gewich bei + 16°,5. Zersetzt sich schon, ehe sie ins Kochen kommt, schwärzt sich dabei und giebt Salzsäure. Bedarf 15 bis 16 Theile wasserfreien Alkohols zur Auflösung. Wird von Kalihydrat in Wasser allmälig zersetzt, worauf jedoch einige Tage vergehen, die Flüssigkeit enthält dann Chlorkalium, essigsaures Kali und ein Kalisalz von einer neuen Säure, die nicht Önanthsäure ist und von der weiter unten. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome		Berechnet
Kohlenstoff . .	37,55	18	108	37,88
Wasserstoff . .	5,36	28	168	5,08
Chlor	48,64	8	48	48,76
Sauerstoff . . .	8,45	3	18	8,28.

Hier hat das Chlor, gleichwie bei dem Benzoëäther, auch auf die Säure eingewirkt, so dass sie nicht als eine Verbindung von Önanthsäure mit Ether chloruré betrachtet werden kann. Anstatt der Auswechselung von 4 Atomen Wasserstoff sind hier 8 Atome durch 8 Atome Chlor ersetzt worden. Um die Zusammensetzung kennen zu lernen, war die Kenntniss der neuen Säure erforderlich. Diese fällt aus der mit Kali zersetzten Verbindung in Gestalt eines Öls nieder, wenn man Salzsäure hinzumischt. Wird dieses Öl, welches gewöhnlich gefärbt ist, mit kohlensaurem

Thierkohle entfärbt werden, worauf die Säure durch Salzsäure farblos niederfällt. Dann wird sie mit kochendem Wasser gewaschen.

Sie ist eine farblose, ziemlich dünne, geruchlose Flüssigkeit, schmeckt unangenehm, röthet Lackmus, ist nicht flüchtig, wird bei der Destillation zerstört und bildet mit Salzbasen eigenthümliche Salze. Besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . .	44,41	14	44,45
Wasserstoff . .	6,41	24	6,22
Chlor	36,29	4	36,87
Sauerstoff . . .	12,89	3	12,46.

Malaguti betrachtet sie als eine wasserhaltige Säure, oder wenigstens als wasserhaltige Önanthsäure, worin 4 Atome Wasserstoff gegen 4 Atome Chlor ausgewechselt worden sind, denn die Önanthsäure ist $= C^{14}H^{26}O^{2} + \dot{H}$. Nach Abzug dieses Wasseratoms, welches in dem önanthsauren Äthyloxyd enthalten ist, bleibt dann übrig $= C^{14}H^{22}Cl^{4}O^{2}$, was mit $C^{4}H^{4}Cl^{4}O$ verbunden gewesen ist. Daraus ersicht man, dass der Sauerstoff in dem ersteren doppelt so viel beträgt, als in dem letzteren.

Versucht man dann, sich einen Begriff von der Zusammensetzung des ersteren zu machen, so zeigt es sich, dass dessen Radical $= C^{14}H^{22}$ ist, und dass es eine Säure repräsentirt, die 4 Atome Sauerstoff enthält, von denen 2 durch 2 Äquivalente Chlor ersetzt sind, und diess lässt sich dann ausdrücken mit einer Verbindung von 1 Atom Säure, und 1 Atom Superchlorid des Radicals $C^{14}H^{22}$, auf folgende Weise:

1 Atom Chlorid	. . . =	$14C + 22H + 8Cl$
1 Atom Acichlorid	. . =	$28C + 44H + 8Cl + 4O$.

Die Verbindung bestand dann aus 3 Atomen von diesem Acichlorid und 2 Atomen Formyl-Acidichlorid, auf folgende Weise:

3 Atome Acichlorid	. . . . =	$84C + 144H + 24Cl + 12O$
2 Atome Formyl-Acidichlorid	=	$24C + 24H + 24Cl + 6O$
	=	$108C + 168H + 48Cl + 18O$.

Malaguti nennt das neue Acichlorid *Acide chlorenanthique*. Es ist klar, dass es zu den Verbindungen der Chloride mit Säuren gehört, die von Basen gebunden werden, ohne das Chlorid abzuscheiden. Aber alle Versuche für die Bestimmung der Sättigungscapacität missglückten, weil die Verbindungen durch Wasser zersetzt werden und nicht auf einem bestimmten und unveränderlichen Sättigungsgrade erhalten werden konnten.

Brenzschleimsaures Äthyloxyd. Ich führte im Jahresberichte 1839, S. 429, an, Malaguti habe gefunden, dass 1 Atom von dieser Ätherart 8 Atome Chlor absorbirt, ohne Wasserstoff abzugeben. Die einfachen Atome, welche dann die neue Verbindung enthält, stimmen mit einer Verbindung von 1 Atom brenztraubensaurem Äthyloxyd und 4 Atomen Kohlenchlorür, CCl, überein. Malaguti hat einige weitere Versuche mit dieser Verbindung angestellt, welche zeigen, dass eine länger fortgesetzte und durch Wärme unterstützte Einwirkung von Chlor eine Zersetzung der Chlorverbindung veranlasst, wobei sich Salzsäure entwickelt und der Chlorgehalt in der Masse allmälig vermindert wird. Wird diese Ätherart

wickelt sich Alkohol und bei der Vermischung der dann durch Verdunstung concentrirten Lösung mit Schwefelsäure bis zur schwachen Übersättigung des Alkali's setzt sich ein gelblicher, körniger Niederschlag ab, vermischt mit einem schwarzen in geringerer Menge. Der körnige ist löslich in Alkohol, aber der schwarze wenig. Die Lösung in Alkohol enthält eine Säure, die nach der Verdunstung des Alkohols als eine warzenförmige, aus Nadeln zusammengesetzte Masse zurückbleibt. Wird diese Säure mit Natron gesättigt, so erhält man ein krystallisirendes Salz, welches bei der Verbrennung kohlensaures Natron und Chlornatrium zurücklässt. Beim Vermischen des Natronsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd wird ein Silbersalz gefällt, welches in Salpetersäure auflöslich ist. Hieraus ist also klar, dass diese Säure zu denen gehört, welche ein Chlorid so gebunden enthalten, dass es in ihre Salze mitfolgt.

Methyloxyd-Verbindungen mit Chlor.

Malaguti hat auch den Einfluss des Chlors auf einige Methyloxyd-Verbindungen untersucht. *Essigsaures Methyloxyd* giebt eine Verbindung, die sowohl in Betreff der angeführten Eigenschaften, als auch der Zusammensetzung mit der übereinstimmt, welche aus ameisensaurem Äthyloxyd erhalten wird. Malaguti betrachtet sie als zusammengesetzt aus 1 Atom Essigsäure und 1 Atom $C^4H^2Cl^4O$, oder aus 1 Atom Methyloxyd, worin 4 Atome Wasserstoff gegen 4 Atome Chlor ausgewechselt worden sind. *Oxalsaures Methyloxyd* zersetzt sich äusserst schwierig in einen flüssigen Körper, der destillirt werden kann, und welcher nicht so rein erhalten wird, dass sich über seine

liesse. Durch Wasser wird er augenblicklich unter Entwickelung von Kohlenoxydgas zersetzt, worauf das Wasser Oxalsäure und Salzsäure enthält. Die bei der Zersetzung durch Wasser stattfindende Bildung von Kohlenoxydgas scheint auszuweisen, dass er als Bestandtheil Kohlenchlorid, $C\,Cl$, enthält. *Benzoësaures Methyloxyd* wird in Chlorbenzoyl verwandelt.

Methylal.

Im vorigen Jahresberichte, S. 579, führte ich die Resultate von Malaguti's Untersuchungen über Dumas's Formomethylal an. Er hat jetzt die Einzelheiten der Versuche mitgetheilt *), von denen ich hier folgende hinzuzufügen habe: Das Resultat der Analyse gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	47,86	3	47,84
Wasserstoff . . .	10,53	8	10,41
Sauerstoff	41,61	2	41,75,

woraus folgt, dass das Methylal $C^3H^8O^2$ ist. Es wird schwierig durch Chlor zersetzt und dabei bildet sich ein flüssiger Körper, der aus 1 Atom Ameisensäure und 2 Atomen Kohlensuperchlorür, $= C^2H^2O^3 + 2\,C^2\,Cl^3$, besteht, und woraus Wasser allmälig Ameisensäure auszieht und das Superchlorür krystallisirt zurücklässt; aber es kann ein Monat darauf hingehen, bevor die Zersetzung vollständig geschehen ist.

Die nun angeführten Versuche sind für den theoretischen Theil der organischen Chemie von besonderer Wichtigkeit. Dumas betrachtet sie als den Triumph der Substitutions-Theorie, und Malaguti hat sie nur nach den Ansichten die-

*) Annal. de Ch. et de Pharmac. LXX, p. 390.

erklärt werden, ergiebt es sich von selbst, dass die neuen Producte auch dieselben Grundeigenschaften (Propriétés fondamentales) besitzen müssen, aber es ist klar, dass, wenn man etwas anderes darunter versteht, als das einfache arithmetische Verhältniss einer unveränderten Anzahl von einfachen Atomen (was jedoch nur *nach der* Substitutions-Theorie richtig ist, denn bei Zersetzungen giebt nicht selten 1 Atom von dem primitiven Körper mehrere Atome von dem neuen), und an die Grund-Eigenschaft den Begriff von chemischer Eigenschaft knüpft, so haben diese Substitutions-Producte keine einzige von den characterisirenden Eigenschaften des primitiven Körpers mehr. Wenn das Chlor in mehreren derselben gegen gleiche Äquivalente Schwefel ausgewechselt wird, so muss auch der Schwefel die Rolle des Wasserstoffs spielen können, *und ist* dieses möglich, so ist kein Grund vorhanden, warum nicht auch alle anderen Körper *dasselbe* sollten thun können, z. B. Kohlenstoff, Phosphor, Metalle; man kommt dadurch consequenterweise zu dem Resultat, dass jeder Körper in Verbindungen die Rolle der andern spielen, d. h. mit anderen Worten gleiche Eigenschaften zeigen könne, was doch die grösste Ungereimtheit ist. Man muss es beklagen, dass theoretische Ansichten nicht nur aufgestellt und vertheidigt werden, sondern dass man sie auch als die besten Führer zur Beurtheilung chemischer Untersuchungen darstellt, welche für Alles Andere was nicht in der Richtung der schiefen Ansicht liegt, die Augen verschliessen. Die schöne Rolle des *unter-*

legen und den Orakelspruch zu ergründen, geht hierbei ganz verloren, und er wird in einen suchenden Chemiker verwandelt, der an allem anderen, was er zu finden sich nicht vorgesetzt hat vorbeigeht. Dies ist die Zukunft, welche die Substitutions-Theorie der Chemie bereitet.

Regnault's Versuche über das Verhalten der Ätherarten zu Chlor

Eine nicht weniger lehrreiche Arbeit in derselben Beziehung ist von Regnault *) angestellt worden. Derselbe hat sich, gleich Malaguti, zur Erklärung der hervorgebrachten Producte der Ansichten der Substitutions-Theorie bedient.

Zwischen Regnault's und Malaguti's Versuchen findet, ausser hinsichtlich der verschiedenen Körper, welche sie untersucht haben, auch darin ein Unterschied statt, dass, während Malaguti nur das End-Resultat suchte, nachdem alle Einwirkung von Chlor aufgehört hatte, ohne Einfluss des directen Sonnenlichts, Regnault bestimmte Substitutions-Producte hervorzubringen, und so zu sagen, neue Verbindungen für jedes besondere, gegen Chlor ausgewechselte Äquivalent Wasserstoff darzustellen sich bemühte, ferner dass er die Einwirkung des Chlors im directen Sonnenschein fortsetzte. Diese Versuche sind von einem hohen Interesse, insbesondere wenn man sich auf die Richtigkeit der angegebenen Zahlen verlassen darf.

Paraëlaylchlorür.

1. Äthylchlorür mit Chlor. Regnault liess in einem grösseren Glasballon gasförmiges Äthylchlorür und Chlorgas in einem beständigen Strom zusammentreffen, mit der Vorsicht, dass das Äthylchlorür stets im Überschuss war. Dies geschieht

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXXI, 353.

am besten auf die Weise, dass beide während des Versuchs in getrennten Apparaten bereitet werden. Der Ballon ist mit einem Ableitungsrohr versehen, welches in eine Flasche mit zwei Hälsen geführt ist, von deren anderem Halse ein Rohr in eine andere, zur Hälfte mit Wasser gefüllte Flasche geht. Das Wasser wird während des Versuchs bei 0° erhalten. Die beiden Gase wirken nicht auf einander, wenn sie nicht dem Sonnenschein ausgesetzt werden, aber so bald die Operation angefangen hat, reicht Tageslicht hin, und sie kann zuletzt fortgesetzt werden, nachdem die Sonne untergegangen ist. Die Producte der wechselseitigen Einwirkung der Gase sammeln sich in den Flaschen. Das weniger flüchtige Product, welches in der ersten Flasche bleibt, hat mehr als 1 Äquivalent Wasserstoff gegen Chlor gewechselt, dagegen bleibt in der anderen das erste Substitutions-Product, stark mit Äthylchlorür verunreinigt. Es wird durch mehrmaliges Waschen von Salzsäure befreit, darauf im Wasserbade destillirt und über wasserfreie Kalkerde rectificirt, wobei die zuerst übergehenden Tropfen, welche noch Äthylchlorür enthalten, nicht aufgesammelt werden. Dann wird die Destillation fortgesetzt und das Übergehende aufgesammelt. Das letzte ¼ wird besonders aufgefangen, weil es gewöhnlich etwas von einer an Chlor reicheren Verbindung enthält und für eine neue Behandlung mit Chlor anwendbar ist.

Das erhaltene Destillat ist farblos, leichtflüssig, ätherartig, riecht vollkommen wie Elaylchlorür, schmeckt süsslich und pfefferartig, hat 1,174 specif. Gewicht bei + 17° in flüssiger Form und

+ 64°. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	24,31	2	24,63
Wasserstoff . . .	4,10	4	4,03
Chlor	71,12	2	71,34.

= $C^2 H^4 Cl$. Dies ist die Zusammensetzung des Elaylchlorürs, dessen Geruch und Geschmack es auch besitzt. Aber dessen ungeachtet ist es nicht Elaylchlorür, weil es mehrere davon abweichende Eigenschaften besitzt. Das Elaylchlorür kocht bei + 82°,4 also um 8°,4 höher. Das Elaylchlorür hat 1,247 specif. Gewicht, jenes 1,174. Das Elaylchlorür wird durch eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol zersetzt in Acetylchloridgas und Chlorkalium, während jenes dadurch nicht verändert wird und über Kalium destillirt werden kann, ohne dass sie auf einander einwirken. Regnault giebt dafür die Formel $C^4H^8Cl^4$, d. h., er nimmt an, dass das Atom doppelt so schwer sei, wie das vom Äthylchlorür. Dies stimmt mit der Dumas'schen Theorie überein, dass es Äthylchlorür ist, worin 2 Atome Wasserstoff gegen 2 Atome Chlor, die die Rolle des Wasserstoffs spielen, ausgewechselt worden sind, so dass die Hälfte vom Chlor Chlor repräsentirt und die andere Hälfte Wasserstoff. Dieses höhere Atomgewicht wird jedoch durch das specif. Gewicht in Gasform bestritten, welches mit dem des Elaylchlorürs gleich ist und also bei beiden eine gleiche Condensation der Elemente ausweist, während es dagegen in Betreff der Radicale von CH^2 bekannt ist, dass deren specif. Gewicht in Gasform zunimmt mit der Anzahl von einfachen Atomen, welche in das Atom

so schwer ist, wie CH^2. Es bleibt da nichts anders übrig, als sie auf dieselbe Weise *verschieden* zu betrachten, wie Weinsäure und Traubensäure. Sie sind Chlorüre von isomerischen *Radicalen*, und wir nennen das hier beschriebene *Paraëlaylchlorür*. Regnault hat es *Ether hydrochlorique monochloruré* genannt.

Para-Acetyl-superchlorid.

Wird das Paraëlaylchlorür unter Wasser mit Chlorgas gesättigt, bis auch das Wasser mit diesem gesättigt ist, wobei die Einrichtung getroffen werden muss, dass das, was sich während des Versuchs verflüchtigt, zur Condensirung in ein anderes abgekühltes Gefäss geleitet wird, und das mit Chlor gesättigte Gemisch im Tageslichte verweilen gelassen, so verändert sich allmälig die Verbindung. Nach zwei Tagen wird das neue Product destillirt; die erste Hälfte wird abgenommen, noch einmal derselben Operation unterworfen, dann der letzteren Hälfte zugefügt und mit dieser unter Anwendung eines Thermometers destillirt. Was zuerst übergeht, während das Thermometer im Steigen begriffen ist, wird abgenommen und dann das aufgefangen, was bei einem einigermaassen fixen Kochpunkte übergeht; man hört auf, wenn der Kochpunkt später zu steigen anfängt. Wenn man darauf bei der Rectification des Übergegangenen das erste und letzte ¼ besonders auffängt, so ist die dazwischen übergehende Portion einigermaassen sicher rein. Das Übrige wird zu neuen Behandlungen mit Chlor zur Darstellung anderer Producte verwandt.

Das neue Product ist eine farblose, ätherartige Flüssigkeit, die wie das vorhergehende riecht.

Specif. Gewicht in flüssiger Gestalt = 1,372 bei + 16°, und in Gasform = 4,530. Kochpunct = + 75°. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	18,35	4	18,30
Wasserstoff . . .	2,25	6	2,24
Chlor	79,63	6	79,46.

Es hat also die Zusammensetzung und auch das specif. Gewicht in Gasform des Acetylsuperchlorids, woraus es klar ist, dass es auch dessen Atomgewicht hat. Aber es ist damit nur isomerisch, denn das Acetylsuperchlorid, so wie es aus Acetylchlorür mit Chlor erhalten wird (Jahresb. 1840, S. 566), hat 1,442 specif. Gewicht, + 115° Kochpunct, und wird durch Kalihydrat in Alkohol unter Wärmeentwickelung zersetzt. Aber dieses wird in der Kälte dadurch nicht zersetzt und bedarf eines lange fortgesetzten Kochens und Cohobirens, wenn die Zersetzung fortschreiten soll, wobei es dann Chlorkalium und essigsaures Kali liefert. Wir können es *Para-Acetylsuperchlorid* nennen. Es ist zu bedauern, dass keine Versuche angestellt wurden, um darin das Chlor gegen Sauerstoff bei niedriger Temperatur auszuwechseln, da es sehr wahrscheinlich ist, dass die Essigsäure, welche dabei gebildet wird, andere Eigenschaften besitzt, wie die gewöhnliche, und dass sie sich von dieser unterscheidet, wie die Weinsäure von der Traubensäure, mit einem Wort, dass sie eine Para-Acetylsäure ist. Regnault nennt es *Ether hydrochlorique bichloruré*, und betrachtet es als einen Äther, in welchem 2/3 von dem Chlorgehalt gleichsam Wasserstoff sind.

Regnault hat durch successive Behandlungen

mit Chlor ausserdem noch drei Verbindungen hervorgebracht, giebt aber keine andere Methode zu ihrer Abscheidung an, als dass man zuweilen eine Analyse anstellt und sie auf dem Sättigungspunct nimmt, welchen die Theorie vorschreibt. Ich will nicht die Möglichkeit bestreiten, dass diese intermediären Verbindungsgrade wirklich existiren, aber es ist offenbar, dass es mit diesem Verfahren keinesweges bewiesen worden ist, weil, wenn sie nicht alle existiren, man dennoch Gemische von zweien hervorbringt, die die procentische Zusammensetzung haben, welche man sucht. Ich will dringend darauf aufmerksam machen, dass diese Methode zu Werke zu gehen, niemals zu sicheren Kenntnissen führt, wohl aber zu scheinbaren Beweisen für vorgefasste, vielleicht unrichtige Hypothesen. Die Leichtsinnigkeit in Beweisen, welche die Substitutions-Theorie einzuführen sucht und nöthig hat, muss aus der Wissenschaft verbannt werden.

Die erwähnten drei neuen Verbindungen sind folgende:

Paraformylsuperchlorür.

Ether hydrochlorique trichloruré gleicht im Ansehen der vorhergehenden und hat auch deren Geruch. Specif. Gewicht in flüssiger Form = 1,530 bei + 17°, in Gasform = 5,799. Kochpunct ungefähr + 102°. Zusammensetzung = $C^2H^2Cl^3$. Regnault betrachtet es als $C^4H^4Cl^4$ und als dem Superchlorid des Radicals der Äpfelsäure entsprechend. Aber es hat ganz dasselbe specifische Gewicht in Gasform, wie das damit isomerische Formylsuperchlorür (Jahresb. 1840, S. 567) und also auch dessen Atomgewicht. Es unterscheidet sich jedoch von diesem, indem dieses einen um + 23°

höheren Kochpunct hat und in Alkohol durch Kali leicht zersetzt wird in Ameisensäure und Chlorkalium, während dagegen das hier beschriebene, gleichwie die vorhergehenden, sehr schwierig zersetzt wird, und Chlorkalium liefert; was im Übrigen aus dem Kohlenstoff und Wasserstoff wird, hat Regnault zu untersuchen ausser Acht gelassen. Es könnte *Paraformylsuperchlorür* genannt werden.

Ether hydrochlorique quadrichloruré konnte niemals so rein erhalten werden, dass die Analyse im Wasserstoffgehalte mit der Berechnung nach der Formel übereinstimmte. Die Formel wurde zu $C^4H^2Cl^{10}$ angenommen; die Analyse gab 0,77 Wasserstoff, anstatt 0,50, also die Hälfte mehr, wie die Formel vorschreibt. Es hatte 1,644 specif. Gewicht in flüssiger Form, 6,972 specif. Gewicht in Gasform und + 146° Kochpunct. Wird durch Kalihydrat in Alkohol leichter zersetzt, wie die vorhergehenden. Es ist deutlich ein Gemisch von dem vorhergehenden mit dem nachfolgenden, welches, wenn es nach gleichen Atomen wäre, Regnault's Formeln entspräche, nämlich $C^2H^2Cl^2 + C^2Cl^5$.

Kohlensuperchlorür.

Ether hydrochlorique quinti- oder per-chloruré ist ganz einfach das gewöhnliche Kohlensuperchlorür $= C^2Cl^5$. Hier zeigt sich die Anwendung der Substitutions-Theorie von einer, man kann beinahe sagen, lächerlichen Seite. Regnault erklärt es für C^4Cl^{12}, worin die 10 Atome Wasserstoff im Äthyl gegen 10 Atome Chlor ausgetauscht worden sind, und führt als Stütze dafür an, dass gewisse Chloratome darin loser gebunden seien, als die übrigen, dass sie durch Kaliumsulfhydrat

weggenommen werden können. Die Substitutions-Theorie setzt sich vor, alles zu vergessen, was man vorher in der Wissenschaft gewusst hat, z. B. dass in A+3B das eine B durch eine schwächere Verwandtschaft gebunden ist, als die übrigen in A+2B, und dass 1 Äquivalent Chlor im Eisenchlorid durch Schwefelwasserstoff abgeschieden wird, mit Zurücklassung von $FeCl^2$, welches nicht zersetzt wird, ganz auf dieselbe Weise, wie Regnault nun gezeigt hat, dass eine Lösung von Kohlensuperchlorür in Alkohol, eingetropft in eine Lösung von Kaliumsulfhydrat, Schwefelwasserstoff entwickelt und Chlorkalium niederschlägt, worauf Wasser aus der Lösung Kohlenchlorid, CCl, in flüssiger Gestalt ausfällt, wie bereits S. 69 angeführt worden ist.

2) *Methylchlorür* wird durch Chlor auf dieselbe Weise verändert aber schwieriger. Es erfordert einen beständig fortgesetzten, unmittelbaren Einfluss des Sonnenlichtes, die Producte sind flüchtiger und man bedarf zu ihrer Aufsammelung wenigstens drei auf einander folgende Flaschen, von welchen die letzte sehr stark abgekühlt erhalten werden muss. Das erste Product, d. h. das, welches noch nicht mehr, als 1 Äquivalent Wasserstoff gegen 1 Äquivalent Chlor ausgewechselt hat, sammelt sich in dem letzten stark abgekühlten Recipienten und wird von Regnault

Paraelayl-chlorid.

Ether méthylique hydrochlorique monochloruré genannt. Es ist eine ätherartige Flüssigkeit, die wie Elaylchlorür riecht, 1,344 specif. Gewicht bei +18° hat, in Gasform 3,012 wiegt und bei +30°,5 kocht. Wird wenig durch Kalihydrat in Alkohol zersetzt. Ist zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	13,89	2	14,38
Wasserstoff	2,43	4	2,35
Chlor	83,43	4	83,27,

$= C^2H^4Cl^2$. Den geringeren Kohlenstoffgehalt erklärt Regnault aus der grossen Flüchtigkeit der Flüssigkeit, der es unmöglich macht zu verhindern, dass nicht bei der Verbrennungs-Analyse etwas unverändert weggeht, bevor das Kupferoxyd die zu seiner Zersetzung nöthige Hitze erhalten hat. $C^2H^4Cl^2$ weist ein Elayl- oder Paraelayl-Chlorid, d. h. eine Zusammensetzung von C^2H^4 mit 2 Äquivalenten Chlor aus. Damit stimmt auch das specif. Gewicht überein, denn

1 Vol. Elaylgas	= 0,9804
2 Vol. Chlorgas	= 4,8810
Condensirt von 3 Vol. auf 2 Vol.	$= \frac{5,8164}{2} = 2,9307.$

Ether hydrochlorique bichloruré, $C^2H^2Cl^3$, ist in Betreff aller seiner Eigenschaften und, ungeachtet des neuen Namens, auch von Regnault für Formylsuperchlorid erkannt worden.

Ether hydrochlorique perchloruré, CCl^2, ist das der Kohlensäure entsprechende Kohlensuperchlorid, welches bereits im Vorhergehenden, S. 69, beschrieben worden ist.

Schwefeläthyl.

Äthylchlorür und Methylchlorür mit Schwefelsalzen. Regnault hat eine einfache Darstellungs-Methode des Schwefeläthyls nachgewiesen, die er als früher unbekannt betrachtet. Er löst Kalihydrat in Alkohol, theilt die Lösung in zwei gleiche Theile, sättigt die eine Hälfte mit Schwefelwasserstoff und vermischt dann beide, wobei ein kleiner Überschuss von Kalihydrat eher nützlich

als schädlich ist. Dann giesst er dass Gemisch in eine Retorte und leitet in dasselbe gasförmiges Äthylchlorür bis zur Sättigung. Wird das Gemisch dann erwärmt, so fällt Chlorkalium nieder; man erhitzt die Flüssigkeit und destillirt, während das Einleiten von Äthylchlorürgas fortgesetzt wird. Das Destillat ist eine Lösung von Schwefeläthyl in Alkohol, aus der das erstere durch Wasser ausgefällt wird. Zu dem, was bereits von dem Schwefeläthyl bekannt war, hat Regnault noch folgendes hinzugefügt: Es kocht bei $+73^0$. Sein specif. Gewicht in flüssiger Gestalt ist $= 0{,}825$ bei $+20^0$, in Gasform $= 3{,}10$, oder berechnet von

2 Volumen Äthylgas	= 4,0592
1 Volum Schwefelgas	= 2,2185
Condensirt von 3 Vol. auf 2 Vol.	$= \frac{6{,}2777}{2} = 3{,}1388.$

Mercaptan. Wird derselbe Versuch mit einer Lösung von Kaliumsulfhydrat gemacht, so bekommt man Äthylsulfhydrat (Mercaptan), welches, besonders wenn Schwefelwasserstoff in der Flüssigkeit vorherrscht, sehr rein erhalten wird. Er fand das specif. Gewicht dieses Körpers in Gasform $= 2{,}188$, berechnet wird es:

1 Vol. Schwefeläthylgas	= 3,1388
1 Vol. Schwefelwasserstoffgas . .	= 1,1780
Ohne Condensation verbunden zu 2 Vol	$= \frac{4{,}3168}{2} = 2{,}1584.$

Schwefelmethyl. Schwefelmethyl wird auf dieselbe Weise erhalten, wie das Schwefeläthyl, aber es ist nöthig, dass bei der Destillation die Vorlage stark abgekühlt wird. Dieser bis jetzt wenig untersuchte Körper kocht bei $+41^0$ und hat in flüssiger Gestalt bei $+21^0$ ein specif. Gewicht von 0,845.

Sein Gas wiegt nach Versuchen 2,115 und nach der Rechnung 2,158.

Über die Hervorbringung von Methylsulfhydrat scheinen keine Versuche angestellt worden zu sein.

3. *Äthyloxyd oder Äther.* Regnault hat unter Anwendung des Einflusses von Sonnenlicht die Zersetzung des Äthers durch Chlor noch weiter getrieben, wie Malaguti. Wird die von Malaguti hervorgebrachte Verbindung oder das Acetyl-Aci-dichlorid in eine grössere, mit Chlor gefüllte Flasche gegossen, und dem unmittelbaren Einfluss des Sonnenlichts ausgesetzt, so verwandelt sich das Chlor in Salzsäuregas, welches man von Zeit zu Zeit durch neues Chlorgas austreibt. Unterdessen fangen Krystalle an sich zu bilden, die immer mehr zunehmen und zuletzt ist alles darin verwandelt. Diese Krystalle, welche wie Kohlensuperchlorür aussehen, werden in kochendem Alkohol aufgelöst, aus welcher Lösung sie sich anfangs in Tropfen absetzen, die bald erstarren, und dann in krystallinischen Blättern. Sie riechen zugleich nach Chloral und nach Sesquichlorür, schmelzen bei $+ 69^0$ und erhalten sich darauf lange flüssig, bevor sie wieder erstarren. Sie vertragen $+ 280^0$ ohne Veränderung, werden beim Kochen mit Kalihydrat in Alkohol zersetzt, aber das Product, welches flüssig ist, wurde nicht untersucht. Die Krystalle bestehen aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	11,63	4	11,67
Chlor	84,41	10	84,50
Sauerstoff	3,96	1	3,83.

Sie sind also $= C^4Cl^{10}O$, Äther, worin der ganze Wasserstoffgehalt gegen eine gleiche An-

zahl von Chloratomen ausgewechselt worden ist. Sie sind, gleichwie die Chloressigsäure, einer der Grundpfeiler der Substitutions-Theorie. Von einer anderen Seite betrachtet sind sie eine Verbindung von wasserfreier Oxalsäure mit Kohlensuperchlorür $= \ddot{C} + 5 C Cl^3$, entstanden aus 3 Atomen Äther. Zeigt es sich bei einer genaueren Untersuchung der Producte der Zersetzung durch Kalihydrat in Alkohol, die vielleicht die Substitutions-Theorie nicht so nahe interessirt, dass sie oxalsaures Kali, Chlorkalium und Kohlenchlorid, C Cl, sind, so ist die Sache ganz klar.

Methyloxydgas mit Chlor.

4. *Methyloxydgas mit Chlorgas.* Regnault hat diese beiden Gase unter dem Einfluss vom Tageslichte, nicht vom unmittelbaren Sonnenlichte, auf einander einwirken lassen. Der Versuch ist gefährlich und nicht selten wird der Apparat durch stattfindende Explosion zerschlagen, aber es glückte doch, bei vieler Vorsicht und im Übrigen bei Anwendung derselben Vorrichtung, wie bei dem Äthylchlorür, verschiedene Verbindungen hervorzubringen. Um nicht zu weitläufig zu werden, muss ich in Betreff der Vorsichtsmaassregeln bei dem Versuche auf die Abhandlung verweisen, zu denen unter anderen die besondere Schwierigkeit gehört, die Gase genau in dem Verhältnisse in Berührung kommen zu lassen, welches zur Hervorbringung des ersten Products erfordert wird.

Dieses nennt er *Ether méthylique monochloruré.* Es ist eine dünne Flüssigkeit, die einen erstickenden Geruch hat, der, gleichwie der des Chlorkohlenoxyds, die Augen reitzt. Es raucht in der Luft und der Rauch röthet Lackmuspapier. Specif. Gewicht in flüssiger Form $= 1,315$ bei $+ 20°$,

Berechnet nach der Annahme, dass alle zusammengelegten einfachen Volumen darin sich zu 2 Vol. condensirt haben, wird es = 3,972. Von Wasser wird es schwierig zersetzt und die Zersetzungs-Producte lösen sich in dem Wasser, so dass das ungelöste immer noch unverändert ist. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	20,96	2	21,21
Wasserstoff	3,66	4	3,47
Chlor	61,53	2	61,44
Sauerstoff	13,85	1	13,88.

Sein Radical ist also Elayl. Die Zusammensetzung kann, wenn man die Atomzahlen verdoppelt, repräsentirt werden mit $C^2H^4O^2 + C^2H^4Cl^2$, oder 1 Atom Elaylbioxyd und 1 At. Elaylbichlorid.

Wird dieser Körper der Einwirkung von Chlorgas in einem hellen Raum, aber nicht im directen Sonnenlichte, von dem es leicht entzündet wird, ausgesetzt, so erhält man eine andere Flüssigkeit, den *Ether méthylique bichloruré*, der einen weniger starken Geruch wie der vorhergehende hat, bei + 130° kocht, in flüssiger Gestalt 1,606 specif. Gewicht bei + 20° hat, und in Gasform 6,367 wiegt. Besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	13,18	2	13,28
Wasserstoff . . .	1,10	2	1,09
Chlor	76,92	4	76,94
Sauerstoff	8,80	1	8,69

Das Radical davon ist Formyl. Wird die Anzahl von Atomen verdreifacht, so hat man das

Es muss dann in Gasform bestehen aus:

1 Vol. Formylsäure	=	2,5655
4 Vol. Formylsuperchlorid *) . .	=	16,4682
Condensirt von 5 Vol. zu 3 Vol. . .	=	$\frac{19,0337}{2} = 6,34..$

Wird das vorhergehende dem Einflusse de[s] Chlorgases im directen Sonnenlichte ausgesetzt, so erhält man, nachdem alle Einwirkung beendig[t] ist, ein Liquidum von äusserst erstickendem Geruch. Dasselbe kocht etwa bei + 100°, hat 1,59[4] specif. Gewicht und wiegt in Gasform 4,67. E[s] ist *Ether methylique perchloruré* genannt worde[n] und besteht aus:

Ether méthylique perchloruré.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	9,55	2	9,66
Chlor	83,62	6	83,99
Sauerstoff . . .	6,83	1	6,35.

Es ist Methyloxyd, worin der ganze Wasserstoffgehalt durch Chlor ersetzt ist. Wird die Anzahl der Atome verdoppelt, so hat man CO^2 + $3\,C\,Cl^2$, d. h., eine Verbindung von 1 Atom Kohlensäure mit 3 Atomen Kohlensuperchlorid, welche in Gasform besteht aus:

1 Vol. Kohlensäuregas	=	1,5240
3 Vol. Kohlensuperchlorid . . .	=	15,9072
Ohne Condensation verbunden zu 4 Vol.	=	$\frac{17,4132}{4} = 4,35..$

Das grössere specif. Gewicht in dem Versuche leitet Regnault von einer geringen Einmischung von der zunächst folgenden Verbindung, die in Gasform ein grösseres specif. Gewicht hat, her.

*) Das Aequivalent des Formylsuperchlorids in Gasform ist 2 Vol. gegen 1 Vol. Formylsäure.



Substitutions-Theorie ist, so hat sie einen noch grösseren darin, dass die vorhergehende Verbindung, einige Tage lang im Sonnenlichte einer Atmosphäre von Chlorgas ausgesetzt, auch ihren Sauerstoff gegen Chlor auswechselt, so dass man C^2Cl^8 erhält, oder ein Methyloxyd, worin 6 Atome Chlor die Rolle des Wasserstoffs und 2 Atome Chlor die des Sauerstoffs spielen. Diese Verbindung ist nämlich Kohlensuperchlorid $= CCl^2$.

Schwefeläthyl und Schwefelmethyl mit Chlor.

5) *Schwefeläthyl*, in einer hinreichenden Atmosphäre von Chlorgas im Tageslichte verweilen gelassen, verwandelt sich zuletzt in ein gelbes Oel von einem unerträglichen und anhaltenden Geruch. Dasselbe hat 1,673 specif. Gewicht bei + 24° und fängt bei + 160° unter Kochen an, zersetzt zu werden. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	12,86	4	13,34
Wasserstoff . . .	0,93	2	0,55
Chlor	76,48	8	77,31
Schwefel		1	8,80.

Regnault nennt es *Ether hydrosulfurique quadrichloruré* und betrachtet es als Schwefeläthyl, worin 8 Atome Chlor mit Wasserstoff gleich sind oder ihn substituiren. Über sein Verhalten zu Kalihydrat sind keine Versuche angestellt worden. Die Analyse stimmt nicht völlig mit der Rechnung überein, aber wenn die Rechnung die richtigen Atomzahlen ausweist, so kann es $SH^2 + 4CCl$ sein.

Schwefelmethyl verbindet sich mit Chlor mit Heftigkeit; es scheint bestimmte Zwischengrade

nenlichte alle Wirkung darauf beendigt hat, bleibt eine stinkende, flüchtige Flüssigkeit übrig, die unverändert überdestillirt werden kann; Regnault glaubt gefunden zu haben, dass sie C^2Cl^6S sei. Sie ist wahrscheinlich S€l + 2C€l.

Chloral. Bekanntlich verwandelt sich das Chloral unter gewissen Umständen, z. B. bei der Behandlung mit einer wasserhaltigeren Schwefelsäure, allmälig in eine weisse unlösliche Masse, von der man glaubte, sie habe eine etwas unveränderte Zusammensetzung. Regnault hat 4 Analysen damit gemacht, die alle mit der für das Chloral angenommenen Zusammensetzung übereinstimmen; er fand ausserdem, dass das feste Chloral sich zwischen + 200° und + 250° verflüchtigt und bei der Condensirung gewöhnliches, flüssiges Chloral liefert.

Weinöl. Destillirt man Äther im Grossen über Kalkhydrat, so bleibt zuletzt ein gelbes Oel zurück, welches die Consistenz von Baumöl, 0,917 specif. Gewicht und + 280° Kochpunkt hat. Wird es ein Paar Mal über ungelöschter Kalkerde und darauf über Kalium rectificirt, so erhält man es rein. Es ist dann farblos und leichtflüssig, hat 0,877 specif. Gewicht bei + 17° und + 285° Kochpunkt. Es absorbirt Sauerstoff aus der Luft, wird dabei gelb und bildet ein in dem noch unveränderten Oel aufgelöstes Harz. Seine Zusammensetzung wurde bei der Analyse mit der von Terpenthinöl gleich gefunden, nämlich 88,45 Kohlenstoff und 11,55 Wasserstoff = $C^{10}H^{16}$. Aber es hat in Gasform ein doppelt so grosses specif. Gewicht, wie das Terpenthinöl, nämlich = 9,561.



stoff sich zu 1 Vol. verdichtet haben, so wird das berechnete specif. Gewicht = 9,5285. **Regnault** bemerkt, dass es sich in diesem Falle wie Petrolèn (Jahresb. 1838; S. 315) verhalte, mit dem es die übrigen Eigenschaften gemein hat und also damit identisch zu sein scheint.

Nachdem ich nun über die interessante Reihe von **Regnault's** Entdeckungen in dieser schönen Arbeit Bericht erstattet habe, will ich die Producte der Einwirkung von Chlor auf die von ihm untersuchten Körper summarisch neben einander aufstellen, wobei ich entschuldigt werden mag, wenn ich die Substitutions-Ansichten mit unverändertem chemischen Typus, deren Werthlosigkeit alle Umstände darlegen, ganz bei Seite setze.

…tom Äthylchlorür $C^4H^{10}Cl$ giebt mit Chlor:	1 Atom Methylchlorür C^2H^6Cl giebt mit Chlor:	Elayl giebt mit Chlor:
…araelaylchlorür . . . . . . = $2C^2H^4Cl$	Elaylbichlorür . . . = $C^2H^4Cl^2$	Elaylchlorür . . . . = C^2H^4Cl
…araacetylsuperchlorid . . = $C^4H^6Cl^3$	Formylsuperchlorid = $C^2H^2Cl^3$	Acetylsuperchlorid. = $\frac{1}{2}C^4H^4Cl^3$
…ormylsuperchlorür . . . . = $2C^2H^2Cl^2$		
…ine Verbindung von c mit e = $C^2Cl^3 + C^2H^2Cl^2$		
…ohlensuperchlorür . . . . = $2CCl^3$	Kohlensuperchlorid = $2CCl^2$	Kohlensuperchlorür = CCl^3.

ben und analysirt. Er hat gezeigt, dass es mehrere Schwefelungsstufen des Äthyls enthält, von denen die flüchtigste abgeschieden und rein erhalten werden kann. Diese ist Zweifach-Schwefeläthyl $= C^4H^{10} + 2S$. Man destillirt in einer Retorte 2 Theile weinschwefelsaures Kali, 3 Theile Kalischwefelleber (KS^5) und 5 Theile Wasser. Wenn das Wasser grösstentheils übergegangen ist, wird neues Wasser zugesetzt und die Destillation wiederholt, womit man so lange fortfährt, als noch mit dem übergehenden Wasser Öl folgt. Diese Schwefeläthylverbindung wird von dem Wasser geschieden, über Chlorcalcium getrocknet und darauf destillirt. Sie fängt bei $+150^0$ an zu kochen, man setzt die Destillation fort, bis der Kochpunct auf $+190^0$ gestiegen ist. Das Destillat wird rectificirt, bis der Kochpunct $+180^0$ geworden ist, und man wiederholt die Rectification, bis man ein Destillat bekommen hat, das bei $+151^0$ destillirt, ohne dass sich der Kochpunct erhöht. Es ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, riecht widrig und knoblauchartig, schmeckt anfänglich scharf und hintennach süsslich, hat 1,000 specif. Gewicht, oder sehr nahe so, dass es im Wasser abwechselnd niedersinkt und darauf schwimmt. Kochpunct $= +151^0$. Verändert sich nicht in der Luft, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, löst sich beinahe gar nicht in Wasser auf, aber dagegen leicht in Alkohol und Äther. Kann angezündet werden, brennt dann mit blauer Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. Wird

Schwefeläthyl.

*) Poggend. Annal. XLVIII, p. 483.

in der Kälte nicht von Schwefelsäure angegriffen, aber in der Wärme zersetzen sie sich einander. Salzsäure wirkt nicht darauf. Concentrirte Salpetersäure löst es beim Kochen unter Entwickelung von Stickoxydgas auf, die Lösung ist farblos und ohne Geruch, aber sie giebt mit Baryt einen viel geringeren Niederschlag, als dem aufgelösten Schwefelgehalt entspricht. Beim Sättigen mit Kali kommt der Knoblauchgeruch wieder hervor. Mit Quecksilberoxyd verbindet sich das Öl allmälig zu einer gelben Masse. Seine Lösung in Alkohol wird durch Bleizucker hellgelb und durch Quecksilberchlorid weiss gefällt. Es wurde unter Mitscherlich's Leitung analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	39,381	4	39,70
Wasserstoff . . .	8,266	10	8,08
Schwefel	52,648	2	52,22,

$= C^4H^{10} + 2S$. Der Schwefel konnte nur im Verbrennungs-Apparate völlig oxydirt erhalten werden. Mit Salpetersäure konnte nur ein Theil davon in fällbare Schwefelsäure verwandelt werden.

Zweifach-Schwefelelayl.

Löwig*) und Weidmann haben einen Körper beschrieben, welcher Zweifach-Schwefelelayl zu sein scheint. Sie lösten Elaylchlorür in Alkohol und vermischten die Lösung mit einer Lösung von Schwefelkalium in Alkohol in einer Flasche, die dann verkorkt wurde. Das Schwefelkalium war aus schwefelsaurem Kali mit Kohle dargestellt und dem grösseren Theil nach KS^2 (wie dies zugegangen, ist nicht angegeben, denn KS giebt bei

*) Poggend. Annal. XLVI, p. 84.

der Reduction mit Kohle KS). Nach 10 bis 11 Tagen hatte sich in der Flasche ein weisses Pulver abgesetzt, welches eine schwach gelbliche Farbe hatte. Es wurde mit Wasser ausgewaschen, worauf es nach dem Trocknen locker und leicht war, süsslich roch, bei ungefähr $+100^0$ schmolz, bei der trocknen Destillation zersetzt wurde mit Zurücklassung von Kohle. Es konnte angezündet werden und brannte mit dem Geruch nach schwefliger Säure, war unlöslich in Alkohol und Wasser. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	26,13	2	26,37
Wasserstoff . . .	4,74	4	4,30
Schwefel	69,87	2	69,33,

$= C^2H^4 + 2S$. Es wird nicht von kochendem Kalihydrat angegriffen und was sich darin auflöst, fällt unverändert wieder nieder.

Schwefelelaylschwefelsäure.

Behandelt man dieses Pulver im Kochen mit Salpetersäure, so wird diese zersetzt, und verdunstet man die Lösung nach beendigter Einwirkung im Wasserbade bis zur Verflüchtigung der Salpetersäure, so erhält man eine strahlig angeschossene Masse, umgeben von ein wenig wasserhaltiger Schwefelsäure. Um jeden Rückhalt von Salpetersäure abzuscheiden, muss sie zwei oder drei Mal in Wasser aufgelöst und die Lösung wieder verdunstet werden. Darauf wird sie wieder in Wasser aufgelöst und mit kohlensaurem Baryt gesättigt und der schwefelsaure Baryt abfiltrirt, worauf man bei der Verdunstung der Lösung ein Barytsalz in farblosen Krystallen erhält. Wird dieses dann in Auflösung durch vorsichtig zugesetzte Schwefelsäure zersetzt, und die Flüs-

sigkeit verdunstet, so schiesst die neue Säure in schönen weissen Krystallen an. Sie schmeckt stark sauer, ist leichtlöslich in Wasser und wird nicht durch Kochen zersetzt. Das Barytsalz gab bei + 140° kein Wasser, aber es zeigte sich Wasser vor der anfangenden Zersetzung. Sie haben das Salz analysirt und eine Brutto-Formel erhalten, welche so aussieht: $\dot{Ba}\ddot{S} + C^2H^4S^{1\frac{1}{2}}O^3 + \dot{H}$. Das Resultat der Analyse stimmt im Kohlenstoffgehalt schlecht mit der Formel überein, und das Ganze zeigt, dass die Analyse mit einem Grundfehler behaftet ist. Löwig nennt die Säure Schwefelätherinschwefelsäure, was wohl mit Schwefelelaylschwefelsäure übersetzt werden kann.

Als er zur Bereitung der vorhergehenden Verbindungen das rohe Elaylchlorür (welches Elayloxychlorür enthält) mit Alkohol und Schwefelkalium destillirte, so enthielt der übergehende Alkohol einen Körper aufgelöst, welcher daraus durch Wasser in weissen Flocken gefällt wurde. Diese waren leicht schmelzbar, so dass sie schon unter + 100° wie Oel flossen und dann beim Erkalten zu einer blassgelben, spröden Masse erstarrten, die sich bei der trocknen Destillation zersetzt. Bei der Analyse derselben wurden erhalten: 26,59 Kohlenstoff und 5,30 Wasserstoff. Das Fehlende wurde für Schwefel genommen. Daraus wurde die Zusammensetzung $= C^4H^{10} + 4S$ geschlossen, oder das Quadrisulfuretum von Äthyl, womit auch die erhaltenen Quantitäten nahe übereinstimmen. Aber unerklärlich bleibt es dennoch, wie das Elayl in Äthyl verwandelt worden ist, was auch keineswegs wahrscheinlich ist.

schwefelsäure.

zu verdünnter und erhitzter Salpetersäure tropfenweise Äthylsulfhydrat mischt und sich in der Säure auflösen lässt, bevor eine neue Portion hinzugesetzt wird, so kann man damit fortfahren, bis die Salpetersäure grösstentheils zersetzt ist. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz verdunstet, oder bis alle Salpetersäure entfernt worden ist, in Wasser wieder aufgelöst, die Lösung mit kohlensaurem Baryt gesättigt, filtrirt und zur Krystallisation verdunstet. Man erhält dann ein krystallisirtes Barytsalz, welches in Wasser aufgelöst und durch Schwefelsäure zersetzt wird. Der Überschuss, welcher von der letzteren hinzugekommen sein kann, wird mit kohlensaurem Bleioxyd weggenommen und das, was sich von dem Blei in der neuen Säure auflösen kann, durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, worauf man die Säure bis zur Syrupsdicke verdunstet. Sie krystallisirt nicht, schmeckt scharf sauer und zugleich unangenehm, an Phosphorwasserstoff erinnernd. Mit Basen bildet sie nur lösliche Salze.

Das Barytsalz krystallisirt in schiefen, rhombischen, farblosen Tafeln, ist leichtlöslich in Wasser, unlöslich in wasserfreiem Alkohol, enthält 1 Atom Wasser, was bei + 100° verloren geht. Es besitzt das eigene Unangenehme im Geschmack, was der Säure angehört; verträgt starke Erhitzung, bevor es anfängt sich zu zersetzen. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

---

*) Pogg. Ann. XLVII. 153.

Kohlenstoff . . .	14,38	4	14,38
Wasserstoff . . .	3,05	10	2,93
Sauerstoff	18,83	4	18,80
Schwefel	19,09	2	18,91
Baryt	44,65	1	44,98

$=\dot{B}\ddot{S} + C^4H^{10}SO$. Daraus folgt, dass die *Säure* $=\dot{H}\ddot{S} + C^4H^{10}SO$ ist. Die Zusammensetzung wäre dann eine Nachahmung der Benzinschwefelsäure und Napthalinschwefelsäure, mit der Abweichung, dass diese das brennbare *Radical* mit $S + 2O$ verbunden enthalten.

Fuselöl der Kartoffeln. Cahours *) hat eine Untersuchung über das Fuselöl mitgetheilt, welches bei der Rectification des Kartoffel-Brantweins erhalten wird. Er hat gefunden, dass es zu den mit Alkohol *analogen* Körpern gehört, in dem Grade, dass es mit Schwefelsäure eine saure Verbindung bildet, *die der* Weinschwefelsäure analog ist, und mit Salzbildern eigenthümliche, ätherartige Verbindungen hervorbringt, wiewohl noch nichts, den Ätherarten mit Sauerstoffsäuren Ähnliches damit erhalten werden konnte.

Um das rohe Fuselöl von Kartoffel-Brantwein zu reinigen, wird es mit oft erneuertem Wasser geschüttelt, um Alkohol daraus auszuziehen. Dann wird es unter Anwendung eines Thermometers destillirt. Was übergeht, bevor der Kochpunkt auf $+ 132^0$ gestiegen ist, wird besonders genommen. Das darauf überdestillirende Oel ist rein. Cahours nennt es Bihydrate d'amilène,

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXX, 81.

Es ist ein leichtflüssiges, ölartiges Liquidum, riecht stark, schmeckt scharf und brennend, kocht unter 0,‴76 Druck bei + 132°, hat 0,8184 specif. Gewicht bei + 15°, lässt sich schwierig entzünden, verändert sich nicht in der Luft, absorbirt Salzsäuregas und wird dabei braun. Cahours hat durch neue Analysen Dumas's ältere Angabe bestätigt, zufolge deren es aus $C^6H^{12}O$ oder aus $C^{10}H^{24}O^2$ besteht.

Amilschwefelsäure.

Es verbindet sich mit gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure, das Gemisch erhitzt sich und bekommt eine braune Farbe. Mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt, erhält man ein lösliches Barytsalz von einer neuen Säure, der *Amilschwefelsäure*, Acide sulfamilique (von Amylum, Stärke). Die Lösung ist braun, aber das Salz wird durch Entfärbung mit thierischer Kohle und Umkrystallisirungen gereinigt. Durch Schwefelsäure kann die Baryterde abgeschieden und die Säure für sich erhalten werden. Sie lässt sich bis zur Syrupsconsistenz concentriren, und sie ist selbst ein Mal krystallisirt erhalten worden. Sie schmeckt sauer und bitter. In concentrirter Gestalt verträgt sie nicht das Kochen, sondern es scheidet sich dabei ein Öl ab, während die Schwefelsäure frei wird. Sie giebt mit Basen lösliche Salze und alle schmecken bitter.

Das *Kalisalz* krystallisirt in Gruppen von feinen Nadeln, schmeckt bitter, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff	29,39	10	29,56
Wasserstoff	5,13	22	5,32
Sauerstoff	3,89	1	3,86
Schwefelsäure	19,38	1	19,31
Schwefelsaurem Kali .	42,21	1	41,95,

$= \dot{K}\ddot{S} + C^{10}H^{22}O\ddot{S}$. Hiernach scheint es also, dass die Schwefelsäure aus dem Fuselöl 1 Atom Wasser abscheidet, und dass es sich in Gestalt von $C^{10}H^{22}O$ mit 1 Atom wasserfreier Schwefelsäure verbindet und diese Verbindung dann 1 Atom wasserhaltige Schwefelsäure aufnimmt, deren Wasser gegen Basen ausgewechselt werden kann. Ob diese Säure durch Kochen mit Kalihydrat im Überschuss das organische Oxyd abscheidet und sich in schwefelsaures Kali verwandelt, ist nicht angegeben worden, scheint aber aus dem Folgenden wahrscheinlich zu werden.

Das *Barytsalz* krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern, schmeckt bitter, löst sich leicht in Wasser, ist schwieriger in kaltem als in warmem Alkohol löslich, löst sich kaum in Äther, fängt bei + 200° an zersetzt zu werden. Wird die Lösung in Wasser lange gekocht, so fällt schwefelsaurer Baryt nieder, während sich ein Öl abscheidet. Ob dies $C^{10}H^{22}O$ oder $C^{10}H^{24}O^{2}$ ist, ist nicht bestimmt gesagt worden. Das Salz enthält 1 Atom Krystallwasser, welches bei + 100° nicht weggeht, und 1 Atom, welches unter + 100° abgeschieden werden kann.

Das *Kalksalz* krystallisirt in weissen Warzen, ist fettig anzufühlen, sehr leicht in Wasser löslich. Die Lösung fängt schon beim Aufkochen

Krystallwasser. Das *Bleisalz* sieht wie das Barytsalz aus, ist leicht löslich, zersetzt sich in kalter Auflösung allmälig von selbst, und beim Kochen sogleich, enthält 1 Atom Krystallwasser. Das *Kupferoxydsalz* krystallisirt in feinen, grünblauen, seideglänzenden Blättern. Das *Kobaltsalz* schiesst im rothen, und das *Silbersalz* in farblosen Schuppen an.

Amilén.

Wird das Kartoffel-Fuselöl mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt und dieses ein Paar Mal wiederholt, so verbindet sich der Sauerstoff darin mit dem entsprechenden Wasserstoff zu Wasser, man erhält wasserhaltige Phosphorsäure und C^5H^{10}, oder eine von den vielen polymerischen Modificationen von CH. Cahours nennt es *Amilèn*. Es ist ein farbloser, öläbnlicher Körper, riecht eigenthümlich, aromatisch, ist leichter als Wasser und hat ungefähr + 160° Kochpunct. Das specif. Gewicht in flüssiger Form ist nicht angegeben. In Gasform wiegt es = 5,061. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome		Berechnet
Kohlenstoff . . .	85,87	5	10	85,95
Wasserstoff . . .	14,13	10	20	14,05.

Besteht es in Gasform aus:

5 Vol. gasförmigem Kohlenstoff.	= 4,214
10 Vol. Wasserstoffgas	= 0,688
condensirt von 15 zu 1 Volum . . .	= 4,902,

so kommt die Rechnung einigermaassen nahe dem Versuche.

Amiljodür und Amilbromür.

Werden 15 Theile Kartoffelfuselöl bei gelinder Wärme mit 1 Theil Phosphor und 8 Theilen Jod

artige Verbindungen, die aus $C^{10}H^{22}J$ und $C^{10}H^{22}Br$ bestehen.

Das *Amiljodür* ist farblos, schwerer als Wasser, riecht lauchähnlich, schmeckt stechend, kocht bei + 120°, lässt sich in flüssiger Form nicht entzünden, aber wohl in Dampfform, röthet sich, wenn es dem directen Sonnenlichte ausgesetzt wird, zersetzt sich nicht durch Kalihydrat in Wasser, aber wohl in Alkohol, wenn das Gemisch erwärmt wird, wobei dann Jodkalium gebildet wird. Sein Gas wiegt nach Versuchen = 6,675. Wenn es besteht aus:

1 Vol. Amil (5 Vol. C u. 11 Vol. H, condensirt zu 1 Vol.)	= 4,966
1 Vol. Jodgas	= 8,710
Verbunden ohne Condensation zu 2 Vol.	= 13,676

$$\frac{13,676}{2} = 6,838,$$

so stimmt dies einigermaassen mit dem Versuche überein.

Das *Amilbromür* ist dem vorhergehenden in allen seinen physischen Eigenschaften ähnlich, aber es verändert sich nicht durch Sonnenlicht. Es wird durch Kalihydrat in Alkohol zersetzt.

Cahours hat ganz vergessen, bei der Zersetzung dieser Körper mit Kalihydrat auf das Amiloxyd zu achten, welches gebildet werden muss und in Betreff der Frage, die er zu erörtern sich vorgesetzt hatte, ein so wesentlicher Punct gewesen wäre, in wie weit sich nämlich das Kartoffel-Fuselöl hierin dem Alkohol ähnlich verhält. Ebenso scheint er auch nicht versucht zu haben, durch Destillation einer Lösung von einem amilschwefelsauren Salze mit den Salzen von anderen Säuren Verbindungen des Amiloxyds mit anderen Säuren hervorzubrin-

stimmt gesagt werden müssen, oder kann man in einer theoretischen Untersuchung einen so wichtigen Punct ganz bei Seite setzen?

Dagegen hat er das Kartoffel-Fuselöl mit Chlor behandelt und dabei ein braunes, nach der Rectification gelbes Öl erhalten, welches reizend riecht und schmeckt, ungefähr bei + 180° kocht, sich nicht in Wasser löst, von Alkohol aufgelöst wird, und mit Alkali in Wasser behandelt werden kann, ohne dass es sich zersetzt. Er nennt es *Chloramilal* und vergleicht es mit Chloral. Die Zusammensetzung desselben giebt er $= C^{10}H^{17}Cl^{5}O^{2}$ an. Es ist klar, dass es ein nicht vollendetes Product ist, gemischt aus wenigstens zwei verschiedenen, die nicht getrennt worden sind.

Producte der trocknen Destillation. Aceton.

Plantamour *) hat gezeigt, dass, wenn man zur Bereitung von Önol Aceton mit concentrirter Schwefelsäure destillirt, wobei schweflige Säure entwickelt und Schwefel gefällt wird, das saure Liquidum eine nicht so unbedeutende Quantität regenerirter Essigsäure enthält.

Aceton mit Platinchlorid.

Zeise **) hat seine höchst interessanten Versuche über das Verhalten des Acetons zu Platinchlorid, von denen ich im vorigen Jahresberichte, S. 605, die bis dahin bekannt gewordenen Resultate mittheilte, ausführlich herausgegeben. Ich will hier hinzufügen, was später hinzugekommen ist.

Bereitung des Acetons.

Er giebt als beste Bereitungsmethode des Acetons folgende an: Pulverisirter Bleizucker, z. B. 4 Pfund, werden mit 2 Pfd. pulverisirtem ungelösch-

---

*) Annal. der Pharmac. XXXI, p. 326.

**) Pogg. Annal. 1839. Ergänzungsb. I, p. 178 u. 312.

wie sie zur Versendung des Quecksilbers dienen, der Destillation unterworfen. Die Oeffnung wird mit einem gehörig schliessenden Rohr versehen, welches in einen Kühlapparat geht, der mit fliessendem kalten Wasser beständig abgekühlt erhalten wird. Das Gemisch wird in dem Gefässe eine Weile sich selbst überlassen, wobei sich der Kalk auf Kosten des Wassers in dem Salze löscht und die Masse sich sehr stark erhitzt, ohne dass jedoch Aceton übergeht. Die Destillation geschieht über freiem, aber im Anfange gelindem Feuer, welches erst gegen das Ende bis zum anfangenden Glühen gesteigert wird. Das Destillat wird über ein wenig Chlorcalcium im Wasserbade rectificirt, wobei es eine Lösung von Chlorcalcium in Wasser zurücklässt, auf der ein wenig brenzliches Oel schwimmt, welches wahrscheinlich Dumasin ist. Dann wird das Destillat auf eine grosse Portion geschmolzenen Chlorcalciums gegossen, nach einigen Tagen davon wieder abgegossen und rectificirt, wobei die ersten $^{3}/_{4}$ reines Aceton sind, das letzte $^{1}/_{4}$ aber vielleicht brenzliches Oel aufgelöst enthält.

Oenyloxyd-Platinchlorür.

Anstatt der im vorigen Jahresberichte angeführten Bereitung von Oenyloxyd-Platinchlorür durch Destillation, hat Zeise nun eine andere angegeben, die weit mehr liefert. Man reibt das Chlorid mit so viel Aceton, dass es ein Brei wird, den man in einer Flasche mit weiter Oeffnung und eingeschliffenem Stöpsel drei Tage lang sich selbst überlässt. Während dieser Zeit scheidet sich eine bedeutende Portion von der neuen Verbindung in braunen Krystallen ab. Die schwarz-

braune Flüssigkeit wird davon abgegossen, die Kry-
stalle auf einem Filtrum abtropfen gelassen und darauf mit kaltem Aceton, welches in kleinen Portionen nach einander aufgegossen wird, gewaschen, bis sie gelb geworden sind. Wird die Mutterlauge im luftleeren Raume über Schwefelsäure bis zu einem trocknen, firnissähnlichen Körper ausgetrocknet und dieser wieder mit Aceton zu einem Brei angerührt und auf ein Filtrum gebracht, so bekommt man noch mehr von dem Salze. Wird die beim Waschen mit Aceton erhaltene schwarzbraune Flüssigkeit im Wasserbade bis fast zur Trockne destillirt, so kann man auf die im vorigen Jahresberichte angeführte Weise noch etwas mehr von dem Platinsalze daraus darstellen. Das erhaltene Salz wird durch Auflösen in kochendem Aceton bis zur Sättigung gereinigt; man filtrirt kochend heiss, und was dann anschiesst, ist völlig rein. Die Mutterlauge kann man zu einer neuen Auflösung des rohen Salzes in der Kochhitze anwenden und reine Krystallisationen daraus erhalten. Die erkaltete Acetonlösung enthält $1/50$ ihres Gewichts an noch aufgelöstem Salze. Die Analyse des Salzes gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	19,4260	6	19,6660
Wasserstoff . . .	2,8980	10	2,7166
Sauerstoff	4,9867	1	4,3534
Chlor	19,1010	2	19,2710
Platin	53,5883	1	53,6920,

$= C^6H^{10}O + PtCl$, oder 1 Atom Oenyloxyd verbunden mit 1 Atom Platinchlorür.

Producte der Metamorphosen dieses Salzes. Kohlenplatin.

Wird dieses Salz im Destillations-Apparate bis nahe $+200^0$ erhitzt, so erhält es sich unver-

werden, die Zersetzung geht bei + 300° rasch vor sich und endigt nicht eher, als bis die Masse glüht. Man erhält eine saure, braune, von Salzsäure rauchende Flüssigkeit, aus welcher Wasser eine geringe Menge Brandöl abscheidet, so wie auch brennbare Gase, vermuthlich Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff. In der Retorte bleiben 60,36 Procent einer kohleschwarzen Substanz, die aus 11,88 Procent Kohlenstoff und 88,88 Procent Platin, $= Pt C^2$, bestehend gefunden wurde. Sie verbrennt beim Erhitzen in der Luft mit Zurücklassung von Platin. Königswasser zieht daraus Platin aus und lässt Kohle zurück.

Oenyloxyd-Platinoxydul.

Wird das Oenyloxyd-Platinchlorür in einer Retorte mit Wasser gekocht, und dieses von Zeit zu Zeit ersetzt, so löst sich zuerst unter Erwärmung ein Theil auf, der bald braun wird, zuletzt wird auch das Ungelöste braun, und nach beendigter Einwirkung bleibt eine ungefärbte saure Flüssigkeit übrig, die Salzsäure enthält, und ein schwarzes Pulver ohne sichtbare Einmischung von etwas Metallischem. Dies beträgt nach dem Trocknen 58,35 Procent vom Gewicht des Salzes. Beim gelinden Erhitzen brennt es mit Knall ab. Wird es im luftleeren Raume getrocknet und dann schnell Luft zugelassen, so detonirt es durch die dabei sich entwickelnde Hitze. Mit Alkohol wird es glühend und brennt darauf ab; dies geschieht nicht mit Äther oder Aceton, wenn ihnen nicht Alkohol beigemischt ist. Salzsäure löst es theilweise auf mit rothbrauner Farbe. Salpetersäure löst einen Theil davon mit gelber Farbe auf, wobei auch das Ungelöste gelb wird. Es ist noch nicht

ntersucht worden, aber Zeise hält es vor-
iufig für *Önyloxyd-Platinoxydul* (Aceplatin-Oxy-
ul). Destillirt man das Önyloxyd-Platinchlorür
iit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol, bis
/4 von dem Alkohol übergegangen ist, so bekommt
ıan ein schwarzes Pulver, welches dieselben
igenschaften besitzt.

Oenyloxyd-Platinchlorür mit Ammoniak

Das Oenyloxyd-Platinsalz absorbirt Ammoniak-
as, ohne sich im Ansehen zu verändern; aber
s wird dadurch viel löslicher in Wasser und Al-
ohol, dagegen weniger löslich in Aceton.

Wird das Salz in Aceton aufgelöst und Am-
ıoniakgas in die Lösung geleitet, so fällt anfäng-
ch eine kleine Portion gelbes Salz nieder, wel-
hes sich dann wieder auflöst. Wird dann die
iit Ammoniak gesättigte gelbbraune Flüssigkeit
n Wasserbade destillirt, so gehen Ammoniak
nd Aceton über. Wird die Destillation, nach-
em der Überschuss von Ammoniak fast ganz
'eggegangen ist, bei einer allmälig vermehrten
'emperatur, z. B. in einem Bad von Chlorcalcium,
ırtgesetzt, so wird das Übergehende gelblich und
ıthält einen ölartigen Körper in zunehmender
uantität aufgelöst. Wenn der Rückstand syrup-
ick geworden ist, setzt sich ein rothbraunes Salz
). Äther löst daraus einen braunen Körper und
:heidet ein gelbes Salz ab. Die Ätherlösung, mit
Vasser vermischt und destillirt, giebt denselben
ähnlichen Körper, welcher dem Aceton-Destil-
t folgt. Es wird daraus mit Wasser abgeschie-
ɜn. Es ist noch nicht untersucht worden. Das
:lbe Salz, welches im Anfange der Operation
iederfällt, scheint dasselbe zu sein, wie das von
ther ungelöste. Es ist in Betreff seiner Zusam.

mensetzung nicht untersucht worden. Sowohl das Salz, als auch das Oel reagiren alkalisch, ungeachtet sie nicht nach Ammoniak riechen. Eine Lösung von Ammoniak in Alkohol bringt mit dem Oenyloxyd-Platinchlorür dasselbe gelbe Salz hervor, aber gleichzeitig auch andere Metamorphosen-Producte. Eine Lösung von Ammoniak in Wasser erzeugt noch andere, die aber alle noch zu studiren sind.

Über das Platinharz hat Zeise eine lange Untersuchung angeführt, die aber zu *keinen bestimmteren* Resultaten geführt hat, als welche im vorigen Jahresberichte, S. 605, angeführt wurden. Die Analysen der Producte sind noch nicht gemacht worden. Das Platinharz lässt *bei der* trocknen Destillation einen kohligen Rückstand, der aus 19,234 Platin und 80,766 Kohle besteht, und welcher vermuthlich ein Gemenge von Kohle mit Kohlenplatin ist. Zeise beabsichtigt, die noch unvollendeten Einzelheiten dieser interessanten Untersuchung vollständig auszuführen, ich werde also wohl wieder darauf zurückkommen.

Kakodyl. Ich erwähnte im Jahresberichte 1839, S. 478, der höchst merkwürdigen Untersuchungen von Bunsen über die schon längst bekannte, sogenannte Cadet'sche rauchende Flüssigkeit, welche sich in der Luft entzündet, und durch trockne Destillation von arseniger Säure mit essigsaurem Natron erhalten wird. Ich erwähnte, dass sie von Bunsen Alkarsin genannt worden ist, während er das durch langsame Oxydation derselben auf Kosten der Luft entstehende Product Alkargen nannte. Einige spätere, privatim mitgetheilte Versuche, welche zeigen, dass der Sauerstoff im Al-

gegen Schwefel, und durch andere Wasserstoffsäuren gegen Salzbilder ausgewechselt werden kann, veranlassten mich, bei der Darstellung dieser Thatsachen in der letzten deutschen Auflage meines Lehrbuchs der Chemie, Th. VIII, S. 714—724, die wahrscheinlich richtigste theoretische Ansicht von diesen Verbindungen aufzustellen, dass sie ein, nach Art der organischen Körper, zusammen gesetztes Radical $= C^4 H^{12} As^2$ enthalten, für welches ich Bunsen den Namen *Kakodyl* *) vorschlug, in Bezug auf den höchst wiedrigen Geruch aller seiner Verbindungen. Bunsen hat darauf seine Versuche in dieser Beziehung fortgesetzt und mir seine Resultate privatim mitgetheilt, die ich hier mit seinen eignen Worten anführen will:

"Die Ansicht von einem ternären Radical, dem Kakodyl, $Kk = C^4 H^{12} As^2$, stimmt so vollkommen mit dem Verhalten der ganzen Alkarsingruppe überein, dass man wohl kaum ein auffallenderes Beispiel von einem zusammengesetzten Radical wählen kann. Das Alkarsin ist Kakodyloxyd, $\dot{K}k$, es kann direct oxydirt und desoxydirt werden, giebt mit Salpetersäure und Phosphorsäure Salze, die nicht krystallisiren, und mit Schwefelsäure ein Salz, welches in weissen Nadeln anschiesst, welches aber sich so leicht zersetzt, dass keine zuverlässige Analyse damit gemacht werden kann. Das Alkargen ist Kakodylsäure, $\dddot{K}k$, aber es giebt eine niedrigere Säurestufe, die zwischen

---

*) Das Wort Dysodil ist bereits schon für ein Mineral organischen Ursprungs angewandt worden.

dieser und dem Oxyd liegt, die dem Oxyd ähnlich ist, aber in der Luft nicht raucht.

Das Kakodyl hat zwei *Schweflungstufen*: Die erste wird erhalten, wenn man das Oxyd (Alkarsin) mit Barium-Sulfhydrat destillirt und das Destillat über Chlorcalcium und wenig kohlensaurem Bleioxyd rectificirt. Sie ist flüssig, farblos, schwerer als Wasser, riecht knoblauchartig und verwandelt sich in der Luft allmälig in einen krystallisirenden Körper, der im Ansehen dem nächst folgenden ähnlich ist, aber ohne dass sich etwas davon abscheidet. Die flüssige Verbindung besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	20,4	4	20,1
Wasserstoff . . .	5,0	12	4,9
Arsenik *) . . .	62,5	2	61,8
Schwefel	12,1	1	13,2,

$=\acute{K}k$. Sie verändert sich nicht durch schwächere Säuren, z. B. Essigsäure; aber Schwefelsäure und Salzsäure entwickeln daraus Schwefelwasserstoff und bringen schwefelsaures Kakodyloxyd und Kakodylchlorid hervor. Sie löst Schwefel auf und verbindet sich damit direct. Alkohol zieht aus dieser Verbindung ein höheres Schwefelkakodyl, welches bei der Verdunstung krystallisirt erhalten wird. Es ist auch in Äther auflöslich und kann daraus krystallisirt erhalten werden. Die Krystalle verändern sich nicht in der Luft. Die Lösung röthet Lackmus und riecht ganz wie Stinkasant. Sie hat bei der Analyse mehr Schwefel gegeben, als die Formel Kk+2S

*) Berechnet aus dem Verluste.

$+ 5S$. Doch muss ich, wie ich glaube die Analyse davon durch Oxydirung des Schwefels in der Glühhitze wiederholen. Sie ist bis jetzt stets mit Salpetersäure geschehen. Ob diese Sulfureta mit Schwefelbasen Schwefelsalze geben, ist nicht sicher ausgemittelt, aber einige Veranlassungen unterstützen diese Vermuthung.

Selenkakodyl und *Tellurkakodyl* werden durch Destillation des Kakodyls mit Selen- oder Tellur-Natrium erhalten. Sie sind dem $\acute{K}k$ vollkommen ähnlich.

Mit den Wasserstoffsäuren von Chlor, Brom, Jod, Fluor und Cyan giebt das Kakodyloxyd Verbindungen des Radicals mit diesen Salzbildern.

Chlorkakodyl, $KkCl$, ist ein dünnflüssiges Liquidum, riecht äusserst widrig, betäubend und Brechen erregend, erstarrt nicht bei -41°, kocht bei $+109^{\circ},3$ raucht nicht in der Luft, aber es oxydirt sich und giebt einen krystallisirenden und in Wasser löslichen Körper. Das Chlorür ist unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol und verdünnten Säuren. Unter Wasser wird es zersetzt und giebt ein wenig Salzsäure und eine Verbindung, die ein Oxychlorür $= \dot{K}k + 3KkCl$ zu sein scheint. Wird die Lösung des Chlorürs oder Oxychlorürs in eine Auflösung von Quecksilberchlorid getropft, so bildet sich eine Verbindung in schönen silberglänzenden Blättern, wobei zugleich Quecksilberchlorür niederfällt. Nach der von mir damit angestellten Analyse besteht sie entweder aus $KkCl^2 + \dot{H}g$ oder aus $2HgCl + \dot{K}k$.

Das letztere scheint am richtigsten zu sein, denn wenn sie mit einer geringen Menge Kalihydrat vermischt wird, so fällt Quecksilberoxyd nieder, welches sich nach einer Weile in Quecksilberchlorür verwandelt, durch die reducirende Einwirkung des freigewordenen Kakodyloxyds; ist ein Überschuss von Kalihydrat hinzugekommen, so fällt Quecksilberoxydul nieder, welches beim gelinden Erwärmen zu Metall reducirt wird, während sich kakodylsaures Kali in der Flüssigkeit bildet. Mit Phosphorsäure destillirt, wird sie so gut, wie nicht zersetzt, was doch geschehen müsste, wenn das Quecksilber in oxydirter Gestalt darin wäre, aber durch Jodwasserstoffsäure wird rothes Quecksilberjodid daraus gefällt, und wird sie mit Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure destillirt, so geht Chlorkakodyl oder Jodkakodyl über, während in der Retorte Quecksilberchlorid zurückbleibt. Das Destillat mit Salzsäure hat einen schauderhaften Geruch, die kleinste Spur davon bewirkt Anschwellung der Nase und Erfüllung der Augen mit Blut. Ich glaubte anfänglich, dass sie $Kk\,Cl^2$ enthalte; aber die Analyse hat gezeigt, dass das Destillat $Kk\,Cl$ ist, welches durch das Vorhandensein der flüchtigeren, concentrirten Salzsäure diese Wirkungen auf das Geruchsorgan hervorbringt.

Bromkakodyl, $Kk\,Br$, ist dem Chlorkakodyl ähnlich. Es giebt auf gleiche Weise ein Oxybromür, welches gelb ist. Beim Erhitzen wird es farblos, nimmt aber beim Erkalten seine gelbe Farbe wieder an. Ich habe es analysirt:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	14,87	16	14,71
Wasserstoff . . .	3,60	48	3,60
Arsenik	—	8	45,21
Brom	34,40	6	35,29
Sauerstoff	—	3	1,20,

$= \dot{Kk} + 3KkBr$.

Jodkakodyl, KkJ, wird erhalten, wenn man Kakodyloxyd einige Male mit flüssiger Jodwasserstoffsäure destillirt, wobei es mit den Wasserdämpfen übergeht, in Gestalt eines gelben, ölähnlichen Liquidums. Es raucht nicht in der Luft, bedarf für sich über + 200°, um verflüchtigt zu werden, und bildet dann ein gelbes Gas, welches ungefähr dieselbe Farbe hat, wie das der unterchlorigen Säure. In der Luft wird es oxydirt, wobei es prismatische Krystalle absetzt, die eine Verbindung von Kakodyloxyd mit einer höheren Jodverbindung von Kakodyl zu sein scheinen. Ich habe mit dem Jodkakodyl 3 Analysen angestellt, die alle mit der angegebenen Formel übereinstimmen.

Aber weit interessanter, wie das Jodkakodyl scheint mir ein Körper zu sein, welcher bei dessen Bereitung gleichzeitig erhalten wird. Er bildet gelbe krystallinische Rinden und kann in durchscheinenden rhomboidalen Tafeln regelmässig angeschossen erhalten werden. Er scheint ein Oxyjodür zu sein, welches dem Oxychlorür entspricht, aber ich konnte ihn nicht analysiren, theils weil er schwierig von dem Jodkakodyl vollständig zu befreien ist, theils und hauptsächlich, weil er sich in Berührung mit Luft oxydirt, dabei raucht und, gleichwie das Kakodyloxyd, sich

erhält er sich zwar, versucht man aber ihn herauszunehmen und zwischen Löschpapier zu trocknen, so tritt die Zerstörung sogleich ein. Dass er inzwischen ein Oxyjodür ist, lässt sich daraus beweisen, dass wenn man Kakodyloxyd und Jodkakodyl mit einander vermischt und das Gemisch mit wenig Wasser bedeckt, es dann bald in besonders schönen Krystallen anschiesst. Bemerkenswerth ist es, dass es nicht bei der Destillation des Jodürs mit Wasser gebildet wird, und dass es bei der Destillation mit Jodwasserstoffsäure nicht wieder in Jodür zurückgeht.

Cyankakodyl wird erhalten, wenn man Kakodyloxyd mit Quecksilbercyanid destillirt, wobei es, ganz so wie Campher, sublimirt. Es schmilzt bei + 32°,5 zu einem öligen Liquidum. Der Geruch dieses Körpers bewirkt augenblicklich ein Einschlafen der Hände und Füsse, selbst Schwindel und Ohnmacht. Im Allgemeinen scheinen alle Kakodyl-Verbindungen eine specifische Wirkung auf das Nervensystem auszuüben. Bemerkenswerth ist es, dass, wenn man sich dem Geruch von diesen Präparaten aussetzt, die Zunge eine schwarze Belegung bekommt, auch wenn man sich sonst nicht übel befindet. Cyankakodyl ist löslich in Wasser und krystallisirt daraus in schönen diamantglänzenden Krystallen. Es besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	27,71	6	27,79
Wasserstoff . . .	4,64	12	4,53
Stickstoff	10,94	2	10,74
Arsenik	56,01	2	56,96,

$= C^4H^{12}As^2 + CN$. Aber es giebt auch ein

und welches flüssig ist. Ungeachtet aller Bemühung konnte ich es jedoch nicht rein erhalten.

Die Versuche, welche ich über das specif. Gewicht dieser Verbindungen in Gasform angestellt habe, sind, ungeachtet aller angewandten Sorgfalt nicht so befriedigend ausgefallen, wie ich gewünscht habe. Die unüberwindlichen Schwierigkeiten, sie absolut rein darzustellen, der hohe Siedepunkt und die leichte Zerstörbarkeit derselben sind davon die Ursache. Die erhaltenen Resultate können jedoch als hinreichend approximativ betrachtet werden, um die Condensations-Verhältnisse in dieser Gruppe von Körpern darzulegen.

	Specif. Gewicht in Gasform	
	Gefunden	Berechnet
Kakodyl, berechnet nach der Schwefel- und Cyan-Verbindung		7,28.
Kakodyloxyd, 2 Vol. Kk und 1 Vol. Sauerstoff, condensirt von 3 zu 2 Vol.	7,55	7,83
Schwefelkakodyl, 2 Vol. Kk und 1 Vol. Schwefel, condensirt von 3 zu 2 Vol.	7,81	8,39
Kakodylchlorür, 2 Volum. Kk und 2 Vol. Chlor, ohne Condensation 4 Vol. bildend		4,86
Kakodylcyanür, 2 Volum. Kk und 2 Vol. Cyan, ohne Condensation 4 Vol. bildend	4,65	4,55
Kakodyloxychlorür, 1 Volum. Kakodyloxyd und 3 Vol. Kakodylchlorür, ohne Condens. 4 Vol. bildend	5,46	5,30.

Das Kakodyl zeichnet sich vor allen bis jetzt bekannt gewordenen zusammengesetzten Radicalen durch die Leichtigkeit aus, mit der es, gleich einem einfachen Radical, die damit verbundenen einfachen Körper durch doppelte Zersetzung auswechselt.

Aber bevor ich schliesse, will ich noch eines neuen problematischen Körpers erwähnen, über

Begriff machen kann. Das Kakodyloxyd, einige Wochen lang einem sparsamen Luftzutritt ausgesetzt, so dass es so viel Kakodylsäure enthält, dass es in der Luft nicht mehr raucht, ist hernach in Wasser löslich; wird es nun destillirt, so geht zwischen + 110° und + 140° ein ölartiger Körper mit dem Wasser über, der, vom Wasser befreit, folgende Eigenschaften besitzt: Er ist ätherartig, riecht anders wie Kakodyloxyd, aber äusserst widrig, sinkt in Wasser unter und ist wenig löslich darin, löst sich in Alkohol und Äther, *raucht nicht im Mindesten*, weder in der Luft noch im Sauerstoffgas, aber verwandelt sich darin allmälig langsam in Kakodylsäure. Wird er in der Luft bis zwischen + 60° und + 70° erhitzt, so explodirt er mit Heftigkeit. Die Idee über seine Natur, welche am nächsten liegt, ist, dass er ein Oxydationsgrad des Kakodyls wäre, der zwischen dem Oxyd und der Säure liegt = 2Kk + 3O. Er enthält dann nur 20,8 Kohlenstoff, 5,1 Wasserstoff und 63,9 Arsenik, aber 10,2 Sauerstoff. Bei 5 Analysen davon erhielt ich jedoch Kohlenstoff und Wasserstoff in den Verhältnissen, wie sie dem Kakodyloxyd angehören. Mit Jodwasserstoffsäure destillirt, gab er Jodkakodyl, welches die gewöhnlichen Eigenschaften und Zusammensetzung besass. Aber mit Quecksilbercyanid wurde ein schwarzer, stinkender, zäher Körper erhalten. Hieraus will es also scheinen, als wäre er eine isomerische Modification von Kakodyloxyd, ein Parakakodyloxyd. Die Erklärung seiner Bildung bestände also darin, dass eine Verbindung von Kakodylsäure und Kakodyloxyd in Wasser

wobei Kakodyloxyd in Gestalt einer flüchtigen isomerischen Modification übergeht. Inzwischen fand ich, dass eine Lösung von phosphorsaurem Kakodyloxyd bei der Destillation gewöhnliches, selbstentzündliches Kakodyloxyd gab. Die neue Verbindung hat in Gasform nicht das specif. Gewicht des Kakodyloxyds, sondern 6,816, was nicht mit $Kk^2 O^3$ übereinstimmt, es mag berechnet werden, dass es sich von 7 Vol. *) zu 2 oder zu 3 Vol. verdichtet habe, in welchen beiden Fällen es zu wenig ist. Nimmt man aber an, dass die 7 Vol. sich zu 5 Vol. verdichtet haben, so wird das danach berechnete specif. Gewicht = 6,49; diese Condensation ist jedoch weniger wahrscheinlich. Bei der Destillation des neuen Körpers mit Jodwasserstoffsäure bleibt immer ein wenig Kakodylsäure in der Retorte, die so erklärt werden kann, dass Kk^2O^3 durch die Jodwasserstoffsäure in KkJ und $\dddot{K}k$ zersetzt wird, aber diese Kakodylsäure kann so leicht auf Kosten der Luft gebildet worden sein, und sie ist also kein Beweis. Wenn die erwähnte Verbindung des Kakodyloxyds mit Quecksilberchlorid $= Kk^2O^3 + 4Hg\,Cl$ wäre, so kommt das analytische Resultat der Berechnung fast näher, als nach der vorhin gegebenen Formel. Aber um völlige Gewissheit in diesem Gegenstande zu erlangen, ist es erforderlich, die Metamorphosen des neuen Körpers zu studiren. Ich hoffte die Frage durch die Untersuchung des Niederschlags entschieden zu erhalten, den man be-

*) Wenn Kakodyloxyd als aus 2 Vol. Kakodyl und 1 Vol. Sauerstoff bestehend angesehen wird.

kommt, wenn salpetersaures Kakodyloxyd mit Überschuss an Salpetersäure durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wird. Aber dieser Niederschlag gab eine ganz andere und unerwartete Natur zu erkennen. Der Niederschlag besteht aus feinen weissen Körnern, die sich unter dem Microscope als diamantglänzende, regelmässige Octaeder zeigen. In Masse sieht er wie Cremor tartari aus, aber er hat einen stinkenden Geruch. Vermeidet man seine Berührung mit organischen Körpern, so erhält er sich im Dunklen ohne schwarz zu werden, und er kann im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet werden. Er verträgt bis zu + 90°, ohne sich zu verändern und ohne Wasser zu verlieren. Bei + 100° explodirt er und die dabei sich entwickelnden stinkenden Dämpfe entzünden sich in der Luft. Er wurde von gleicher Beschaffenheit und Zusammensetzung erhalten, ob das salpetersaure Silberoxyd oder das salpetersaure Kakodyloxyd im Überschuss angewandt worden war. Ich habe zwei Analysen davon gemacht und wohl übereinstimmende Resultate erhalten:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	14,499	12	14,58
Wasserstoff . .	3,573	36	3,56
Arsenik		6	44,67
Sauerstoff . . .		9	14,25
Silberoxyd . . .	23,087	1	22,99,

$= \dot{A}g + 3\ddot{K}k$. Dieses Salz ist also sauer. Wird es mit Chlorbarium gekocht, so bekommt man Chlorsilber und eine sehr saure Auflösung. Ich erwarte, dass die Untersuchung der neutralen

Salze dieser Säure sehr interessante Resultate geben wird."

„Schwerlich giebt es einen handgreiflicheren Beweis für die Richtigkeit der Ansichten, zufolge welcher die organischen Zusammensetzungsarten als Verbindungen zusammengesetzter Radicale mit einfachen elektronegativen Körpern betrachtet werden, denn ein so durch alle Einzelheiten durchführbares Beispiel von einem zusammengesetzten Radical haben wir bis jetzt noch nicht gehabt, wenn nicht das Cyan, welches jedoch, in seiner Eigenschaft als zusammengesetzter Salzbilder, eine andere Art von organischen Radicalen darstellt.

Bei den Darstellungen, die ich in Betreff der rationellen Zusammensetzung der Verbindungen gemacht habe, welche durch den Einfluss des Chlors auf Ätherarten entstehen, ist der Einwurf gemacht worden *), dass, wenn auch diese Ansicht von organischen Verbindungen, als zusammengesetzt nach ganz denselben Gesetzen und auf eine mit den unorganischen analoge Verbindungsweise, in einer gewissen Richtung annehmbar sei und ihr beigepflichtet werden müsse, die organischen Körper doch in unzähligen anderen Richtungen abwichen und Eigenthümlichkeiten besässen, die wir gelten lassen müssten, da wir sie nicht erklären könnten. „Bis zu einem gewissen Punkt, hat man gesagt, folgen wir also der unorganischen Chemie, aber über diesen Punkt hinaus, wo uns die unorganische Chemie verlässt, und wo sie, anstatt Verwickelungen aufzuklären, neue

*) Annal. der Pharmac. XXXII, 72.

aus bedürfen wir neue Principien".

Diese Methode, in der Morgendämmerung unserer Bestrebungen nach klaren Ansichten von der organischen Zusammensetzung, neue und unbekannte Principien zur Leitung unseres Urtheils aufzusuchen, wird für uns, so weit ich es einsehen kann, das grösste Hinderniss, zu dem Rechten geführt werden zu können. Seitdem es zugegeben worden ist, dass in den leichter einzusehenden Zusammensetzungs-Einzelheiten der organischen Natur die unorganischen Zusammensetzungs-Verhältnisse sich beibehalten und von denselben Naturgesetzen bestimmt zeigen, wie in der unorganischen Natur, haben wir da einen sicheren Leitfaden. Er geht, es ist wahr, in ein Gewirre, das nur schwierig entwirrbar zu sein scheint, aber der Leitfaden verlässt uns nicht, wenn wir ihn nicht freiwillig verlieren; und thun wir dies, so bleibt die Verwickelung unentwirrt. Man darf nicht glauben, dass, wiewohl man diesen Faden in der Hand behält, alles mit Leichtigkeit aufzuklären sein werde, er führt oft in den Knäuel auf eine solche Weise ein, dass zur Entwickelung Geduld und Beharrlichkeit nöthig werden, aber wir dürfen sie nicht verlieren. Wir müssen consequent zu Wege gehen, uns in der Forschung auf bekannte Naturgesetze und auf ausgemittelte Verhältnisse stützen, niemals nach ganz neuen Principien oder Erklärungsweisen haschen; sie führen uns zu solchen, wie die Substitutions-Theorie mit ihren chemischen Typen und mit der relativen Stelle der Elemente, als Bedingung ihrer chemischen Rolle, u. s. w., zu Ideen, die keine gründliche

sollte, auf dessen einer Seite sich die gewöhnlichen chemischen Verbindungsweisen und Naturgesetze geltend machen, und auf dessen anderer Seite andere Verhältnisse stattfinden, die sich dann auf andere Gesetze gründen müssten, ist eine ganz inconsequente Ansicht. Der Versuch, die Grenze dieses Punktes in der Reihe der chemischen Verbindungen aufzusuchen und nachzuweisen, so wie veränderte Principien darzulegen die da ihren Anfang nehmen, wird sogleich zeigen, dass die Idee unlogisch und künstlich ist, im Widerstreit mit der Unveränderlichkeit der Naturgesetze. Ich bin überzeugt, dass die Unmöglichkeit, einen solchen Punkt und einige solche gut geheissene neue Principien zu bestimmen, früher oder später der radicalen Theilung in den Ansichten von der Zusammensetzungsart organischer Körper ein Ende machen wird.

Trockne Destillation des Benzoëharzes.

Cahours*) hat die Benzoë der trocknen Destillation unterworfen. Man hatte vorher angegeben, dass die Benzoë bei der trocknen Destillation ein Brandöl liefere, welches sich in der Luft in Benzoësäure verwandele. Dieses wollte er untersuchen. Als er die Benzoë in einer Retorte über freiem Feuer destillirte, ging ein braunes Liquidum über, welches schwerflüssig und etwas schwerer als Wasser war. Wenn dieses Destillat dann mit Wasser umdestillirt wurde, so führte das übergehende Wasser ein flüchtiges Oel mit, während in der Retorte ein Harz auf dem Wasser zurückblieb. Das flüchtige Oel, über

*) L'Institut 1839 Nr. 275, p. 141.

Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, ist farblos, riecht angenehm aromatisch, schmeckt brennend, sinkt in Wasser unter, ist in Wasser ganz unlöslich, kocht etwa bei + 205°, und besteht aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	73,15	73,06	18	73,37
Wasserstoff	5,89	5,83	16	5,51
Sauerstoff.	20,96	21,11	4	21,12,

$= C^{18}H^{16}O^{4}$. Dies ist die Zusammensetzung der wasserhaltigen Zimmetsäure. Es ist jedoch nicht diese Säure, sondern es giebt, wenn es in der Kälte mit Kalihydrat in Wasser behandelt wird, benzoësaures Kali und ein Oel, welches auf dem Wasser schwimmt und wie Benzin aussieht. Von Salpetersäure wird es in Bittermandelöl und in ein Harz verwandelt, von Chlor in Chlorbenzoyl und in einen Körper, der durch Behandlung mit Alkali ein zähes Harz liefert.

Es ist sehr sonderbar, dass das Rationelle hierbei Cahours ganz entgangen ist. Das Benzoëharz enthält oft nahe ⅕ Benzoësäure von seinem Gewicht, die bei der trocknen Destillation nicht zerstört wird und die sich in den Destillations-Producten unverändert wieder finden muss, wie es auch aus dem Verhalten des Oels zu Alkali deutlich ist. Es besteht also aus einer Verbindung der Benzoësäure mit einem anderen Körper, dessen Zusammensetzung leicht aus der Analyse herzuleiten ist. Aber er ist von Cahours vielleicht unrichtig berechnet. Die Analyse hat 0,4 Procent Wasserstoff im Überschuss gegeben. Dieser gehört wegen seiner Grösse zu den unmöglichen Beobachtungsfehlern. Die Formel $C^{18}H^{16}O^{4}$

gendes:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	73,06	18	72,868
Wasserstoff . . .	5,89	18	5,948
Sauerstoff	21,11	4	21,184.

Zieht man von $C^{18}H^{18}O^{4}$ die Bestandtheile der Benzoësäure $= C^{14}H^{10}O^{3}$ ab, so bleibt $C^{4}H^{8}O$ oder nach Cahours Formel $C^{4}H^{6}O$ für den abgeschiedenen öläbnlichen Körper übrig. Aber dieser, welcher gerade den interessantesten Theil der Untersuchung ausmacht, blieb ununtersucht. Vielleicht ist er ein Oxyd, welches, wie das Äthyloxyd, mit anderen Säuren verbunden werden, und dessen Sauerstoff man gegen Salzbilder auswechseln kann, vielleicht ist er alkoholartig $= C^{4}H^{10}O^{2}$, u. s. w., vielleicht hat er bei der Abscheidung 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff in Gestalt von Wasser verloren und ist $= C^{4}H^{6}$.

Destillation der Xanthate.

Über die Destillations-Producte von Zeise's Xanthaten sind von Couërbe *), und über die sogenannte Ulminsäure, die bei der Erhitzung von Sägespänen in einem Tiegel mit Kalihydrat gebildet wird, sind von Peligot **) Versuche angestellt und deren Resultate vorläufig der Französischen Academie der Wissenschaften vorgelegt worden. Ich verschiebe ihre Mittheilung, bis die Abhandlungen darüber mitgetheilt worden sind, weil es so gewöhnlich ist, dass die Resultate in der ersten Anzeige mehr oder weniger abweichend sind von denen, die nach längerer Über-

Ulminsäure.

*) Comptes Rend 1839, 1 Sem. 450.

**) Daselbst, 2 Sem. 135.

heit angegeben werden.

Analysen von Pflanzen oder ihren Theilen.

Peligot*) hat den Saft von Zuckerrohr aus Westindien kommen lassen. Die Verwahrung war nach Appert's Methode geschehen und vollkommen geglückt. Beim Verdunsten in gelinder Wärme liess er einen Rückstand, der in einigen Tagen zu einer krystallinischen, fast farblosen Masse von reinem Zucker erstarrte. Er fand, dass der Saft 20 Procent Zucker, 1,5 Procent Albumin und Salze, und 78,5 Procent Wasser enthält. Das Zuckerrohr selbst, an Ort und Stelle bei + 60° getrocknet verlor 72 Procent Wasser, das Übrigbleibende sind 9,9 Procent Pflanzenfaser und 18,0 Procent Zucker. Das Rohr enthält also 90,1 Proc. Zuckersaft, von dem jedoch durch das Pressen nicht mehr als 50 Procent erhalten werden.

Herberger**) hat die Blumen und Bracteen der Linde analysirt; Schlesinger***) die Blätter der Digitalis ambigua; Bley****) das Kraut von Erica vulgaris, worin er Moosstärke und Fumarsäure, oder dasselbe, was in dem Isländischen Moose enthalten ist, gefunden hat, und Reinsch†) die Polygala amara, deren bitteren Bestandtheil er in krystallinischen Blättern erhalten hat, die jedoch nicht völlig von Harz gereinigt werden konnten. Braconnot††) hat den schwarzen Stoff

*) Journ. für pract. Chemie. XVIII. p. 249.

**) Buchners Repert. XVI, p. 1.

***) Daselbst, XVI, p. 24.

****) Daselbst, XV. p. 329.

†) Daselbst, XVII, p. 289.

††) Annal. de Ch. et de Phys. LXIX, p. 234.

färbten, vom Hute und Stiele getrennten Lamellen dieses Pilzes zerfallen von selbst in eine schwarze Milch, die man auf ein seidenes Sieb legt und darauf mit Wasser auswäscht, woraus sich dann in der Ruhe ein schwarzes Pulver absetzt. Das Schwarze darin ist ein Gemisch von Humin, Huminsäure, einer kohlschwarzen in Alkali nicht löslichen Substanz, wenig fettem Oel und Erdsalzen. Es würde höchst interessant gewesen sein, wenn auch die farblose Substanz, die sich in der Luft in diese schwarzen Producte verwandelt, vor der Verwandlung besonders ausgezogen und untersucht worden wäre. Sie erinnert an die Eigenschaft des spiräasauren Kali's, in der Luft in essigsaures Kali und Melansäure zu zerfallen (Jahresb. 1840, S. 512).

Thierchemie.

Wird durch die thierischen Lebens-Processe Stickstoff aus der Luft absorbirt?

Im vorigen Jahresberichte, S. 363, führte ich Boussingault's wichtige Versuche an, welche darlegen, dass gewisse Pflanzenfamilien, z. B. die Leguminosen, das Vermögen besitzen, aus der Luft Stickstoff aufzunehmen und ihn als Bestandtheil von Pflanzenstoffen überzuführen, während anderen Pflanzenfamilien, z. B. den Gramineen, diese Eigenschaft mangelt. Die wichtige Frage: können Thiere aus der Luft Stickstoff aufnehmen und ihn zu einem Bestandtheil ihres Körpers verwandeln? ist oft abgehandelt worden. Bei den Versuchen über die Veränderungen der Luft durch das Athmen hat man bald zu finden geglaubt, dass Stickstoff absorbirt werde und dieser dann zu einem Bestandtheil des thierischen Körpers übergehe, bald dass das Volum des Stickgases beim Athmen unverändert bleibe; bald dass die ausgeathmete Luft mehr Stickstoff enthalte, als die eingeathmete. Die genauesten Versuche haben dargelegt, dass der Stickstoff der eingeathmeten Luft sich ganz passiv verhält und dass auf diesem Wege kein Stickstoff assimilirt werden

nahm, so wie dass das Blut, gleichwie alle mit der Luft in Berührung sich befindenden Flüssigkeiten, sowohl Stickgas als auch Sauerstoffgas in einem Verhältniss aufgelöst enthält, welches von der Mischung der eingeathmeten Luft abhängt, und dass, wenn deren Stickgasgehalt grösser wie gewöhnlich ist, das Blut davon absorbirt, wenn er geringer wie gewöhnlich ist, das Blut einen Theil von dem, was es eingesogen hat, wieder hergiebt. Man kann sagen, dass diese Frage durch Versuche über das Athmen bis zur völligen Gewissheit so entschieden ist, dass nichts vom Stickstoff im thierischen Körper aus der eingeathmeten Luft herrührt.

Sich über den Ursprung des Stickstoffs bei fleischfressenden Thieren Rechenschaft zu geben, ist keiner Schwierigkeit unterworfen, nicht so bei Pflanzenfressern. Da entsteht immer die Frage, kann das aus dem Pflanzenreich genommene Futter, welches von diesen täglich verzehrt wird, eine Quantität von Stickstoff enthalten, die der entspricht, welche bei ihnen täglich mit den natürlichen Abgängen weggeht?

Diese bereits im vorigen Jahresberichte, S. 637, berührte Frage hat Boussingault*) durch weiter fortgesetzte Versuche zu erörtern gesucht. Die Versuche wurden mit einer milchenden Kuh und mit einem Pferde angestellt. Diese Thiere waren seit einem ganzen Monat vorher mit denselben Stoffen gefüttert worden, welche sie während der Versuche bekamen, wobei sie an Gewicht weder bemerkenswerth zugenommen noch verloren hatten. Die Versuche dauerten 3 Tage. Das Ge-

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXI, p. 113 und 128.

chen dasselbe. Futter und Getränk wurden genau gewogen. Von beiden wurden genau abgewogene Proben analysirt, das Wasser in Rücksicht auf die darin aufgelösten Salze, das Futter in Rücksicht auf dessen Elemente: Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, sowie in Rücksicht auf dessen unorganische, nicht verbrennliche Bestandtheile. Auf diese Weise wurde es bekannt, wie viel von jedem Element das Thier während der Zeit zu sich nahm. Die Abgänge des Thiers, Harn, Koth, Milch, wurden genau gesammelt, getrocknet, gewogen und auf die Weise analysirt, dass Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, so wie die unorganischen nicht verbrennlichen Stoffe (Asche) in Betreff ihrer Quantitäten bestimmt wurden. Das Thier veränderte während der drei Tage sein Gewicht nicht. Was es durch Athmen und Hautausdünstung verloren hatte, war durch directe Versuche zu bestimmen nicht möglich.

Mit Übergehung der Zahlen-Resultate, in Betreff welcher ich auf die Abhandlung verweisen muss, wurde das Resultat folgendes: Die Menge von organischen Stoffen, welche die Thiere mit dem Futter zu sich nehmen, war grösser, wie die, welche in ihren untersuchten Abgängen enthalten ist.

Bei der Kuh fand sich, dass das von ihr in 24 Stunden verzehrte Futter 27 Grammen Stickstoff mehr enthielt, als in der Milch, dem Harn und dem Koth wiedergefunden wurde. Der Wasserstoff und Sauerstoff, die während dieser Zeit verloren gegangen waren, standen nicht völlig in dem Verhältnisse, in welchem sie Wasser bilden; 19,8 Grammen Wasserstoff waren auf andere

Weise abgeschieden. Boussingault vermuthet, dass dieser Wasserstoff auf Kosten von Sauerstoff durch das Athmen in Wasser verwandelt worden sei. Das Futter hatte 2211,8 Grammen Kohlenstoff mehr, als die Abgänge, enthalten. Wenn dieser, wenigstens grösstentheils, von dem ausgemacht wird, welcher während des Athmens in Gestalt von Kohlensäure weggegangen ist, so hat die Kuh in 24 Stunden 4052 Liter Kohlensäuregas hervorgebracht und dazu den Sauerstoff aus 19 Kub. Met. Luft verbraucht, was ungefähr 5 Mal so viel beträgt, wie für einen erwachsenen Menschen. In derselben Zeit waren 33 Liter Wasser mit der Ausdünstung von der Lunge und Haut weggegangen.

Bei dem Pferde hatte das Futter in 24 Stunden 24 Grammen Stickstoff mehr enthalten, als im Harn und Koth wiedergefunden wurde *). Von dem verschwundenen Sauerstoff und Wasserstoff fanden sich 23 Grammen überschüssigen Wasserstoffs. Es waren 2465 Gr. Kohlenstoff verschwunden, die voraussetzen, dass von dem Pferde auf 24 Stunden 4584 Liter Kohlensäuregas durch das Athmen weggegangen sind. Mit der Ausdünstung von den Lungen und der Haut waren $56^1/_4$ Liter Wasser weggegangen.

*) Das Futter für 24 Stunden war für die Kuh: 15 Kilogrammen Kartoffeln, die 50 Grammen Stickstoff enthielten, und $7^1/_2$ Kilogrammen trocknes Heu, welches 151,5 Grammen Stickstoff enthielt, zusammen also 201,5 Gr. Die Abgänge enthielten dagegen nur 174,5 Grammen Stickstoff. Das Pferd verzehrte täglich $7^1/_2$ Kilogrammen Heu und 2,27 Kilogr. Hafer, die zusammen 139,4 Grammen Stickstoff enthielten. Die Abgänge dagegen enthielten nur 115,4 Grammen Stickstoff.

Diese Versuche zeigen also, dass das Futter, welches von pflanzenfressenden Thieren täglich verzehrt wird, mehr Stickstoff enthält, als sich in ihren Abgängen wiederfindet, wonach es also klar ist, dass eine Assimilation des Stickgases der Luft nicht in Frage kommen kann. Die Versuche lassen es allerdings unentschieden, auf welche Weise der überschüssige Stickstoff des Futters verwandt worden, oder in welcher Gestalt er mit der Ausdünstung der Haut oder der Lunge weggegangen ist, aber wie physiologisch wichtig die Ausmittelung davon auch gewesen sein könnte, so hat sie auf die Hauptfrage keinen Einfluss.

Ein anderes Resultat, welches sich bei diesen Versuchen herausgestellt hat, ist, dass die Abgänge der Kuh 31,6 Grammen und die des Pferdes 12,3 Grammen unorganischer, nicht verbrennlicher Bestandtheile (Asche) mehr enthielten, als in dem Wasser und Futter gefunden worden war. Boussingault hat einige Gründe angeführt, weshalb die Quantität bei den Versuchen mit der Kuh grösser ausgefallen ist, als sie durfte. Aber dieser Überschuss von Stoffen, die nach dem, was wir bis jetzt anzunehmen Grund haben, nicht aus andern hervorgebracht werden können, scheinen zu zeigen, dass entweder diese Annahme unrichtig ist, oder, was wohl eher vermuthet werden muss, dass das nach den Analysen von kleinern Proben berechnete collective Resultat von der Zusammensetzung des Futters oder der Abgänge, nicht die vollkommene Richtigkeit in den Zahlen hat, welche man wünschen dürfte, welches aber vielleicht gegenwärtig schwieriger zu

ser Arbeit geahnet hat.

Analysen von proteïnhaltigen Körpern.

Julius Vogel *) hat in Liebig's Laboratorium einige Analysen von proteïnhaltigen Körpern angestellt, nämlich von Albumin, Fibrin und Caseïn. Die Resultate seiner Analysen können in Mittelzahlen in folgenden zusammengefasst werden:

	Albumin	Fibrin	Caseïn
Kohlenstoff	53,08	53,76	52,53
Wasserstoff	6,92	7,27	7,72
Stickstoff .	16,78	18,59	16,20
Sauerstoff .	23,22	20,38	23,45.

Man sieht dass diese Zahlen denen von Mulder sehr nahe kommen, wiewohl die Abweichung im Kohlenstoffgehalt etwas bedeutend ist. (Vergl. Jahresb. 1839, S. 534, und 1840, S. 642). Vogel glaubt richtigere Resultate erhalten zu haben, wie Mulder. Mulders bekannte Versuche führen zu dem Resultat, dass, wenn durch den Einfluss von Reagentien, z. B. durch Sättigung mit kaustischem Alkali, die Verbindung mit Schwefel, Phosphor und phosphorsaurem Kalk, welche die Verschiedenheiten dieser Körper in ihren Eigenschaften bewirken, aufgehoben wird, das Alkali sich mit einem organischen Körper, dem Proteïn, verbunden hat, der hinsichtlich der Zusammensetzung und chemischen Eigenschaften von allen identisch ist, wonach es also klar ist, dass wenn es auch seine vielfachen chemischen Analysen nicht bewiesen, das Organische in diesen Körper, d. h. die Verbindung von Kohlenstoff,

*) Annal. der Pharmac. XXX, p. 20.

sein muss. Vogel findet ebenfalls, dass sich Albumin, Fibrin und Caseïn im Thierreiche zu einander verhalten, wie Stärke, Zucker und Gummi im Pflanzenreiche, dass aber dessen ungeachtet die drei ersteren ungleiche Quantitäten von Stickstoff enthalten, Fibrin am meisten, dann Albumin, und Caseïn am wenigsten.

Zusammensetzung des Bluts.

Fr. Simon**) hat eine Untersuchung über die Zusammensetzung des Bluts mitgetheilt, worin er zu beweisen sucht, dass die Blutkörperchen aus Caseïn und Hämatin bestehen, und dass also das, was ich Globulin genannt habe, nichts anders als Käsestoff sei.

Die Beweise für diese Meinung sind folgende: 1) Wird Blut, welches durch Quirlen von Fibrin befreit worden ist, bis zu +48° erwärmt, wohl ausgewaschenes Lab in dasselbe gelegt, und dann das freie Alkali des Blutes mit Essigsäure im geringen Überschuss gesättigt, so färbt sich das Blut nach einer Weile dunkler, verdickt sich und setzt auf dem Boden eine feste Masse ab. Wird es dann mit Wasser verdünnt, so löst sich Albumin, Hämatin, u. s. w., auf, und man erhält eine rothe Flüssigkeit, worin man mit dem Mikroscope Blutkörperchen schwimmen sieht, die nur eine hellere Farbe haben. Wird die Flüssigkeit filtrirt, so geht sie roth durch und die Körperchen können auf ein Filtrum genommen und ausgewaschen werden. Diese ausgewaschenen Körperchen sind nun das Caseïn des Bluts. Die rothe Flüssigkeit coagulirt beim Erhitzen und setzt

*) Archiv der Pharmac. XVIII, p. 35.

so viel wie möglich von Serum befreiter Blutkuchen mit wasserhaltigem Alkohol gekocht wird, so zieht dieser Hämatin und Caseïn aus, und lässt Albumin zurück, und 3) wenn man gelinde erwärmtes Blut mit so viel Essigsäure vermischt, dass es sauer reagirt, und es darauf an einem mässig warmen Orte einige Tage verweilen lässt, so verdickt es sich allmälig bis fast zu einem Kuchen; wird dieser mit Wasser verdünnt, so sinken Käseflocken zu Boden. Sie sind jedoch noch roth, wiewohl das Wasser das weisse Hämatin aufgelöst hat.

Diese Thatsachen sind nicht ohne Werth, aber sie beweisen nicht gerade das, was sie nach Simon beweisen sollen. Es ist keineswegs ausgemacht, dass eine gewisse Eigenschaft, die zwei Körper gemeinschaftlich haben, beweist, dass sie einerlei Körper sind; sie müssen alle Eigenschaften gemeinschaftlich haben. Sind sie in einer andern Eigenschaft verschieden, so hat man Unrecht, sie für identisch zu halten. Ich habe gezeigt, dass die Blutkörperchen, mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron abgeschieden, mit derselben Lösung gewaschen und in Wasser aufgelöst, beim Erhitzen vollkommen aus der Flüssigkeit coagulirt werden, ehe noch die Temperatur auf $+ 83^0$ gestiegen ist. Dagegen ist es bekannt, dass Milch, sie mag abgerahmt oder nicht abgerahmt, völlig neutral oder schwach sauer sein, beliebig lange gekocht werden kann, ohne dass das Caseïn in den coagulirten Zustand übergeht. Globulin und Caseïn können also nicht einerlei Körper sein.

unrichtig, Körper in Folge gewisser Ähnlichkeiten in den Eigenschaften für identisch zu halten, man schadet dadurch der Wissenschaft viel mehr, als wenn man einmal Körper für verschieden hält, die hernach wirklich für einerlei erkannt werden. So hat man unter dem Namen Osmazom vielleicht 20 verschiedene Körper zusammengethan, in den Flüssigkeiten fast aller Körper Ptyalin angenommen, wiewohl es noch keinen bestimmten Charakter für das erstere giebt, und die Eigenschaften des Ptyalins weit entfernt sind, richtig ausgemittelt zu sein. Dies ist die Art, die Wissenschaft in Unrichtigkeiten zu verwickeln, die, auf guten Glauben angenommen, sich sehr lange erhalten und dann mühsame Arbeiten erfordern können, um überall da, wo sie sich eingeschlichen haben, berichtigt zu werden. Bei Körpern, wie z. B. Fibrin, Albumin, Globulin, Caseïn, Krystallin, die so gut wie einerlei Zusammensetzung haben, und welche alle durch Reagentien gleichartig in Proteïn verwandelt werden, würde man einen grossen Fehler begehen, wenn man sie alle für identisch annehmen wollte. Umgekehrt muss unser ganzes Bestreben darauf ausgehen, ihre Verschiedenheiten, auch die geringsten aufzusuchen und zu bestimmen, so dass sie wohl characterisirt werden und es möglich wird, sie für das zu erkennen, was sie sind, wo man sie auch antrifft.

Simons analytische Methode, bei der mehrere Bemerkungen gemacht werden könnten, ist in der Kürze folgende: Ein Glasgefäss mit einem passenden Quirl wird gewogen, das Blut aus einer geöffneten Ader in dasselbe einfliessen gelas-

sen und dabei fortwährend gequirlt, bis das Fibrin sich abgesetzt hat; dann wird gewogen, wodurch die Quantität des Bluts bekannt wird. Das Fibrin wird herausgenommen, abtropfen gelassen, mit Wasser mehrere Male ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Aus dem zerstossenen trocknen Fibrin wird das Fett mit reinem Äther ausgezogen und das bei der Verdunstung desselben zurückbleibende Fett gewogen.

Von dem von Fibrin befreiten Blute wird eine gewisse Quantität abgewogen, z. B. 10 bis 30 Grammen, durch Aufkochen coagulirt und unter beständigem Umrühren bis zur Trockne verdunstet, so dass die Masse nicht zusammenbackt. Der völlig ausgetrocknete Rückstand wird gewogen, pulverisirt, durch Ausziehen mit Äther von Fett befreit, und der Rückstand mit 50 procentigem Alkohol ausgekocht, bis neuer Alkohol sich nicht mehr färbt, wozu 5 bis 8 Auskochungen nöthig werden. Das Ungelöste, welches Albumin ist, wird getrocknet und gewogen. Die Lösung in Alkohol trübt sich beim Erkalten. Das Klare wird abgegossen, der Alkohol abdestillirt, worauf der Rückstand eine Lösung in Wasser enthält, vermischt mit gefällten Flocken von Caseïn und Hämatin. Man versucht, ob Alkohol etwas ausfällt, in welchem Fall davon so lange zugemischt wird, bis keine Fällung mehr stattfindet. Was beim Erkalten der Alkohollösung niederfällt, ist dasselbe, wie das was sich während der Destillation abscheidet, und wird mit diesem auf dasselbe Filtrum genommen. In Caseïn und Hämatin werden sie getrennt durch Kochen mit Alkohol, der mit ein wenig Schwefelsäure versetzt worden ist,

Das Ungelöste wird mit Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen. Es ist Käsestoff (schwefelsaures Globulin, dessen Schwefelsäuregehalt übersehen worden ist). Aus der Lösung, die schwefelsaures Hämatin enthält, wird das Hämatin nach Lecanu's Methode (Jahresb. 1839, S. 538) abgeschieden.

Die Lösung, aus welcher der Alkohol abdestillirt worden ist, wird eingetrocknet und der Rückstand gewogen. Er nimmt an, dass dieser aus Osmazom, Zucker, Ptyalin, milchsaurem Alkali, Chlornatrium, Chlorammonium und vielleicht Harnstoff bestehe. Die Scheidungsmethode derselben ist höchst unvollständig angegeben worden, berechnet auf eine zukünftige bessere Bearbeitung. Folgende sind die Resultate von 7 Analysen des Bluts:

Das Blut enthält auf 1000 Gewichtstheile.	Von einem 17 jährigen gesunden Jüngling.	Von demselben.	Von einem 28 jährigen unverheiratheten Frauenzimmer.	Von einem 48 jährigen Mann, an Pneumonie leidend.	Von einem 56 jährigen Mann im Anfang der Lungensucht.	Von einem Kalbe.	Von einem Ochsen.
sser	791,900	791,900	798,656	803,179	803,404	777,279	795,000
rin	2,011	2,011	2,208	5,632	3,443	2,600	wurden nicht bestimmt
im- Fibrin	0,089	0,089	0,126	0,189	0,153	0,121	
im Blute	1,889	2,266	2,587	4,147	0,643	4,070	5,590
umin	75,590	74,160	77,610	121,721	102,100	83,925	95,050
estoff (Globulin)	105,165	103,000	100,890	52,071	74,948	105,925	83,868
natin	7,181	7,200	5,273	2,752	2,466	24,444	6,335
ractivstoff, Zucker, Salze, u. s. w.	14,174	12,360	9,950	10,339	11,258		11,181
lust	2,001	7,004	2,700	—	1,585	1,636	2,981

verschiedener Reagentien auf Blut.

über die Veränderung angestellt, welche frisches, aus der Ader gelassenes Blut durch Vermischung mit aufgelösten Reagentien erleidet. *Jod* in Auflösung bringt ein dunkles Coagulum hervor, wenn Fibrin noch darin zurück ist, nach dessen Abscheidung das Blut nur braun und dick wird. *Concentrirte unorganische Säuren* bilden ein dunkles Coagulum, dagegen machen diese Säuren, wenn sie verdünnt sind, so wie auch concentrirte Pflanzensäuren, in geringer Menge zugesetzt, die Farbe dunkler, aber sie bringen kein Coagulum hervor, das Blut wird consistenter, das Fibrin scheidet sich nicht ab und es bildet sich kein Coagulum, auch nicht nach mehreren Tagen. *Arsenige Säure* und *Alaun* erhalten sich auf dieselbe Weise. *Salze mit alkalischer Basis* machen das Blut hochroth und verhindern, wenn sie concentrirt sind, die Abscheidung des Fibrins, was jedoch nach einer Weile stattfindet, wenn man das Gemisch mit Wasser verdünnt. *Schwefelsalze* mit alkalischer Basis ertheilen dem Blute eine schwarze Farbe, aber sie verhindern die Coagulirung. *Chlorsaures Kali* bewirkt ein schwarzes Coagulum, *Jodkalium* dagegen nicht. Von *Metallsalzen* schwärzen und coaguliren: salpetersaures Silberoxyd, salpetersaures Wismuthoxyd, essigsaures Kupferoxyd, salpetersaures Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorid und Eisenjodid. Die übrigen schwärzen oder erhöhen die Farbe, aber ohne Coagulirung. *Essigsaures Morphin* und *salpetersaures Strychnin* geben ein dunkelbraunes Coagulum,

*) Froriep's n. Notizen, 1839, Nr. 258.

ber eine Infusion von Opium und Nux vomica bewirken keine Veränderung. Eine Abkochung von Digitalis purpurea giebt ein dunkles Coagulum. Mehrere Arten von *Gerbsäuren* bringen sogleich ein schwarzes Coagulum hervor. Abkochungen von Coloquinten, Jalappe, Colchicum, Ipecacuanha, gebranntem Caffee, bewirken keine Veränderung. Zucker, Gummi und Stärke ebenfalls nicht, das Fibrin setzt sich eben so schnell ab, wie aus dem ungemischten Blute.

Blut der Regenwürmer.

Hünefeld*) hat einige Beobachtungen über das Blut der Regenwürmer mitgetheilt. Werden Regenwürmer mit reinem Wasser abgewaschen, mit einem trocknen Lappen vom Schleim befreit, der Kopf nahe am Ende abgeschnitten und der längere Theil des Wurms auf eine geneigte Glasscheibe gelegt, so kann man von jedem Regenwurm ungefähr einen Tropfen rothes Blut bekommen. Es ist eine klare blaurothe Flüssigkeit, die in der Luft völlig roth wird und worin, auch bei der stärksten Vergrösserung keine Blutkörperchen gesehen werden können. Nach dem Eintrocknen in gelinder Wärme ist es in Wasser wieder gänzlich löslich. Es reagirt schwach alkalisch, trübt sich beim Erhitzen, wird durch Chlor, Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure, aber nicht durch Phosphorsäure und Essigsäure coagulirt. Es wird auch von Alkohol coagulirt. Ob es Fibrin enthält, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Beim Verbrennen lässt es eine röthliche Asche zurück, die nach dem Auflösen in Salzsäure Reactionen auf Eisen giebt. Auch das mit

*) Journ. für pract. Chemie, XVI, p. 152.

Reactionen auf das Vorhandensein von Eisen. Demnach scheint es also, als ob es wenigstens Albumin und Hämatin enthalte, wenn auch Fibrin und Globulin darin fehlen.

Quantität der Kohlensäure in der ausgeathmeten Luft.

Coathupe *) hat die Menge von Kohlensäuregas untersucht, welche zu verschiedenen Tageszeiten in der ausgeathmeten Luft enthalten ist, und dabei bestätigt gefunden, was bereits Prout angegeben hatte, nämlich dass sie verschieden ist, am grössten des Morgens und während der Nacht, geringer am Tage, nach einer Mittelzahl variirend zwischen $4\frac{1}{3}$ und $3\frac{2}{3}$ Procent vom Volum der ausgeathmeten Luft. Sie ist grösser, wenn der Magen leer ist, als während der Verdauungszeit, sie wird vermindert durch Wein, Gemüthsbewegungen, u. s. w. Die allgemeinen Resultate, welche er aus seinen Versuchen gezogen hat, sind folgende:

1) Die Anzahl der Athemzüge variirt bei einem erwachsenen gesunden Menschen in einer Minute zwischen 17 und 23, so dass sie als Mittelzahl zu 20 angenommen werden kann.

2) Die Menge von Luft, welche bei einem mittelgrossen Menschen in jedem Athemzuge gewechselt wird, variirt zwischen 14 und 18 engl. Cub. Zoll, und kann als Mittelzahl zu 16 C. Z. angenommen werden.

3) Die Menge von Kohlensäuregas in der ausgeathmeten Luft kann zwischen 1,9 und 7,98 Procent variiren, aber sie beträgt als Mittelzahl 4 Procent. Daraus folgt, dass bei einer gesun-

*) L. and E. Phil. Mag. XIV, p. 401.

den Person von mittlerer Grösse 266⅔ Engl. Cub. Fuss Luft innerhalb 24 Stunden durch die Lungen gehen, von denen 20⅔ Cub. Fuss in Kohlensäuregas verwandelt werden, 5,45 Unzen Avoir Dupois Kohlenstoff enthaltend, was in der Stunde 99,6 Engl. Gran macht.

Eine Ursache d. Thierwärme.

Winn*) hat zu zeigen sich bemüht, dass die Ursache wenigstens eines Theils der thierischen Wärme in der abwechselnden Ausspannung und Zusammenziehung der faserigen Haut der Pulsadern während der Pulsschläge zu suchen sei. Bekanntlich wird ein Kautschuckstreifen warm, während man ihn ausstreckt. Winn machte denselben Versuch mit einem Stück von der Aorta descendens von einem Ochsen, wovon er das äussere Zellgewebe abpräparirt hatte, und glaubte zu finden, dass, nachdem er sie zwei Minuten lang, in derselben Richtung, wie während des Pulsschlags, abwechselnd ausgestreckt und wieder zusammengezogen hatte, ihre Temperatur um 2° F gestiegen sei. Die Erwärmung, welche durch die Nähe seines Körpers geschehen konnte, suchte er dabei zu vermeiden. Er hält es für wahrscheinlich, dass dieser Umstand bei der Erzeugung von Wärme in lebenden Thieren Theil nehme. Welchen Werth diese Beobachtung für die Erklärung der Wärme-Entwickelung bei Thieren mit Pulsadern hat, bleibt dahin gestellt. Es muss durch Versuche entschieden werden, ob z. B. Kautschuck durch Ausstreckungen und Zusammenziehungen wirklich erwärmt wird, so dass es, wenn sie aufhören, wärmer ist; denn wenn bei der Zusammenziehung

---

*) L. and E. Phil. Mag. XIV, p. 174.

Ausstreckung frei gemacht hat, so fällt diese Erklärung weg. Möglich wäre es, dass dabei fortwährend Wärme entwickelt wird, gleichwie beim raschen Hämmern eines Nagels bis zum Glühen, wobei die Volum-Veränderung gewiss allein nicht die Wärme-Entwickelung erklärt. Winn hat im Übrigen noch eine Ähnlichkeit mit Kautschuck darin zu finden gesucht, dass die Pulsaderhaut auch die Eigenschaft haben soll, Graphitstriche von Papier wegzunehmen.

Hirnfett. Fremy*) hat angegeben, dass die von Conërbe im Hirn gefundenen, angeblich eigenthümlichen Fettarten (Jahresb. 1836, S. 442) meist unreine Producte seien. Fremy glaubt gefunden zu haben, dass das Gehirn nur drei Arten von Fett enthält, von denen eins Cholesterin ist, die beiden anderen aber neue fette Säuren, die im Hirn mit Natron verbunden enthalten seien. Die eine von diesen ist bei gewöhnlicher Luft-Temperatur fest, die andere flüssig. Beide enthalten Phosphor, aber keinen Schwefel, den er in Conërbe's Versuchen als von eingemischtem Albumin herrührend betrachtet.

Fremy's Versuche sind noch nicht bekannt gemacht worden; sobald dies geschehen, werde ich Gelegenheit haben, über sie weiter zu berichten.

Pepsin. Über die im Magensafte und in der Schleimhaut des Magens vorkommende, eigenthümliche Substanz, das Pepsin (Jahresb. 1838, S. 361), die so wesentlich zur Auflösung der Nahrungsmittel

*) Comptes rend. 1839, II, p. 703.

che angestellt. Er untersuchte die Schleimhaut eines Schweinemagens, die der von Menschen so sehr ähnlich ist. Das Organ, welches den Magensaft absondert, ist nicht überall in der Schleimhaut des Magens verbreitet, sondern es nimmt die beiden Seiten von der Mittellinie der grösseren Biegung des Magens vom Ende des Fundus bis zur Cardia ein. Es bildet einen 6 bis 8 Zoll langen Gürtel, der nach unten hin breiter ist und eine schmutzig röthliche Farbe hat. Es ist glatt aber mit einigen tiefen Furchen versehen. Eine grosse Anzahl Blutgefässe geht zwischen perpendiculären Säulen, aus denen hier die Haut besteht, zur Oberfläche. Diese Säulen sind keine Röhren, sondern Drüsen von eigner Beschaffenheit, von 0,03 bis 0,05 Linie Breite. Sie bestehen aus Zellen, deren Durchmesser von 0,016 bis 0,020 Linie variirt. Diese Zellen haben Wände von einem eigenthümlichen Gewebe, sind überall geschlossen, und haben weder Ausführungsgänge, noch Verbindungen unter sich. Nach unten hin werden diese säulenförmigen Drüsen durch ein Zwischengewebe getrennt, welches gegen die innere Seite des Magens beinahe verschwindet, so dass die Drüsen daselbst ein Continuum zu bilden scheinen. Die Furchen, welche auf der Oberfläche der Haut sichtbar sind, sehen wie geöffnete Zellen aus, aus denen der Inhalt ausgeflossen ist. Diese Zellen enthalten einen plattrunden Kern mit einem Eindruck auf der Mitte, welcher mit einer körnigen Materie (Materia grumosa) umgeben ist.

*) Pharm. Centralbl. 1839, S. 349 und 353.

Wasmann's Versuche scheinen anzudeuten, dass das Pepsin von diesen Drüsen herrühre und in ihrer Haut und der Materia grumosa liege. Er glaubt dass seine Secretion so vor sich gehe, dass indem vom Grunde aus unaufhörlich neue Zellen gebildet, die auf der inneren Seite des Magens liegenden letzten Zellen ausgedehnt werden, dass die Membran aufgelöst und der Inhalt in den Magen ausgeleert werde, wobei dann die oben erwähnten Furchen gebildet würden.

Die Schleimhaut des Magens enthält nach seinen Versuchen auch an den Stellen Pepsin, wo sich diese Drüsen nicht befinden. Aber es kann hier durch ein Paar Waschungen mit Wasser ausgezogen werden. Das Drüsengewebe kann dagegen viele Male ausgewaschen werden, ohne dass es aufhört, Pepsin zu geben. Er schliesst daraus, dass das in den übrigen Theilen der Schleimhaut vorhandene Pepsin nur in das Gewebe der Haut eingesogener Magensaft sei.

Sowohl die Drüsenmembran, als auch die Materia grumosa lösen sich, wiewohl schwierig, in Wasser; es geschieht dies sehr leicht, wenn das Wasser ein wenig freie Säure enthält. Diese Lösung hat dann die Eigenschaft des Magensafts, gekochtes Eiweiss innerhalb 1 oder $1\frac{1}{2}$ Stunden vollkommen aufzulösen. Wird die Drüsenhaut, ohne dass man sie zerschneidet, gewaschen, bei $+ 30^0$ bis $+ 35^0$ mit vielem Wasser digerirt, welches dann noch andere Stoffe als Pepsin aufgenommen hat und deshalb weggegossen wird, die Haut dann mit einer neuen Quantität Wassers übergossen und damit kalt macerirt, so zieht dieses Wasser jetzt fast nur Pepsin aus; das Wasser

·n, so lange die Haut noch nicht zu faulen an-
:fangen hat, und jedes Mal wird neues Pepsin
ısgezogen, bis zuletzt ein Gewebe übrig bleibt,
ın dem man mit sehr verdünnter Salzsäure keine
lüssigkeit bekommt, die das Vermögen besitzt,
:kochtes Eiweiss aufzulösen. Dieses Gewebe
:igt sich aus Fasern und runden Scheiben zusam-
cngesetzt, die auf der Mitte einen Eindruck haben.

Die von der Drüsenhaut erhaltene Lösung in
Vasser ist farblos, etwas schleimig und hat nach
usatz von so viel Salzsäure, dass sie gerade
ıuer schmeckt, die Eigenschaft, gekochtes Eiweiss
ı kurzer Zeit aufzulösen. Sie enthält also Pep-
n; aber die Reactionen geben zu erkennen, dass
ie ausserdem noch ein wenig Albumin enthält,
essen Vorhandensein entdeckt wird, wenn man
in wenig freie Säure und dann Cyaneisenkalium
usetzt, wodurch ein geringer Niederschlag von
:yaneisen-Albumin hervorgebracht wird. Erhitzt
nan diese Flüssigkeit bis auf + 75° bis + 100°,
ber ohne dass man sie mit freier Säure vermischt
at, so wird sie trübe, und setzt, wenn sie nicht
u sehr verdünnt war, Flocken von coagulirtem
ılbumin und wenig verändertes Pepsin ab. Nach
em Filtriren hat sie nun alle Schleimigkeit ver-
oren, aber einen guten Theil von dem Vermögen
ıehalten, auf Zusatz von wenig Salzsäure coagu-
irtes Eiweiss aufzulösen. Wird sie nun gekocht,
o trübt sie sich aufs Neue, und hat das Vermö-
;en, auf Zusatz von Salzsäure coagulirtes Eiweiss
ufzulösen, nun verloren. Die coagulirten Flo-
:ken geben mit Essigsäure eine Auflösung, die
lurch Cyaneisenkalium nicht mehr gefällt wird,

mit Salzsäure coagulirtes Eiweiss aufzulösen. Hieraus scheint also zu folgen, dass das Pepsin ein in Wasser schwer löslicher Körper sei, der darin dem Albumin ähnlich ist, dass er bei + 100° coagulirt wird, der aber mit Cyaneisenkalium keine in Wasser unlösliche Verbindung eingeht.

Die Lösung der Drüsenhaut in Wasser fault ziemlich schnell, aber sie behält doch 5 bis 6 Wochen lang ihre Eigenschaft, nach Zusatz von Salzsäure gekochtes Eiweiss aufzulösen. Wird die frische Lösung bis zur Trockne verdunstet, so bleibt eine graubraune, zähe, nach Leim riechende extractähnliche Masse zurück, die mit Wasser eine trübe Lösung giebt, welche noch einen Theil der characteristischen Lösungskraft des Pepsins hat, wiewohl sie sehr vermindert ist.

Wird die frische Lösung, nach Umständen, mit ihrer gleichen oder doppelten Volum-Menge wasserfreien Alkohols vermischt, so fällt das Pepsin in weissen Flocken nieder, die abfiltrirt werden können. Die filtrirte, mit Alkohol vermischte Flüssigkeit lässt beim Verdunsten einen braunen, zerfliessenden, Lackmus röthenden Rückstand, der kein Verdauungs-Vermögen besitzt.

Das *ausgefällte Pepsin* bildet weisse Flocken, die auf dem Filtrum zusammenhängend werden und zu einer grauen Masse eintrocknen. Wird diese mit Wasser übergossen, so quillt sie darin auf, und ist die Quantität des Wassers sehr gross, so kann sie darin aufgelöst werden. Leichter löst sie sich in Wasser, welches mit ein wenig Essigsäure oder einer anderen Säure versetzt worden ist, und diese Lösung, die nicht durch Cyaneisen-

mögen, coagulirtes Eiweiss aufzulösen. Eine Lösung von trocknem Pepsin in reinem Wasser wird beim Kochen getrübt und verliert dabei das Verdauungs-Vermögen. Vermischt man eine solche Lösung mit ein wenig freier Säure, so wird sie trübe, aber diese Trübung verschwindet nach einer Weile, wenn ein wenig mehr Säure hinzukommt, eine Eigenschaft, die sie unter gewissen Umständen mit einer Albuminlösung gemein hat.

Aus der frischen Lösung der Drüsenhaut wird das Pepsin durch mehrere Metallsalze gefällt, z. B. durch schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Kupferoxyd, essigsaures Bleioxyd, Quecksilberchlorid und Chlorzinn. Das Pepsin scheint jedoch nicht vollständig dadurch ausgefällt zu werden und es löst sich, wenn ein Überschuss von dem Fällungsmittel hinzukömmt, von der gefällten Verbindung allmälig auf. Aus diesen Niederschlägen kann das Pepsin abgeschieden werden, wenn man sie mit Wasser anrührt und mit Schwefelwasserstoff behandelt; aber Wasmann's Versuche scheinen zu zeigen, dass dabei auch eine Portion von der Säure des angewendeten Metallsalzes mit gefällt wird, wodurch die erhaltene Lösung auf Lackmuspapier reagirt und das, dem Pepsin eigenthümliche Lösungsvermögen im hohen Grade besitzt. Zersetzt man den Niederschlag, welcher durch essigsaures Bleioxyd erhalten wird, mit Schwefelwasserstoff, und verdünstet darauf die Pepsinlösung vorsichtig bis zur Syrupsdicke, so fällt Alkohol daraus eine Verbindung von Pepsin mit Essigsäure, die weisse Flocken bildet, welche in der Luft zu einer gelben, gummiähnlichen Masse

Wasser löst, und dann sauer reagirt. Der Geruch nach Essigsäure entwickelt sich daraus durch stärkeres Erhitzen und durch Vermischung mit concentrirter Schwefelsäure. Fällt man diesen Körper, in Wasser gelöst, mit Alkohol wieder aus, so behält er seinen Gehalt an Essigsäure bei und er ist also eine chemische Verbindung, *essigsaures Pepsin*. Wird trocknes essigsaures Pepsin in der 60000 fachen Gewichtsmenge Wassers aufgelöst und die Lösung mit ein wenig Salzsäure versetzt, so löst diese Flüssigkeit gekochtes Eiweiss in 6 bis 8 Stunden auf. Eine Lösung von essigsaurem Pepsin, mit Schwefelsäure oder Salzsäure in einiger Menge vermischt, giebt einen Niederschlag, welcher dem von Albumin auch darin ähnlich ist, dass er durch Salzsäure allmälig violett gefärbt wird. Versetzt man sie statt dessen genau mit der Quantität von Alkali, welche zur Sättigung der Essigsäure erforderlich ist, so fällt das Pepsin nach einer Weile in Flocken nieder, die davon abfiltrirte Flüssigkeit hat kein Verdauungsvermögen, und die gefällten Flocken, versetzt mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser, behalten sehr wenig davon, wonach es also aussieht, als habe das Alkali bei dieser Behandlung die Eigenschaft, die specifische Verdauungskraft des Pepsins zu zerstören.

Bei seinen Versuchen mit dem essigsauren Pepsin bemühte sich Wasmann zu zeigen, entgegen dem, was Mitscherlich über die Unmöglichkeit, einen organischen Körper aus seiner Verbindung mit Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff bleifrei zu erhalten, geäussert haben soll,

Pepsin so rein dargestellt werden könne, dass es keine Spur von Bleioxyd enthält. (Mit diesem Meinungsstreit verhält es sich so, dass was bei solchen Versuchen, mögen sie mit unorganischen oder organischen Bleioxydverbindungen angestellt werden, zuerst durchgeht, so lange die Flüssigkeit noch überflüssigen Schwefelwasserstoff enthält, ganz bleifrei ist, wenn es klar und ungefärbt durchgeht; sobald aber das auf dem Filtrum zurückbleibende Schwefelblei mit lufthaltigem Wasser gewaschen wird, oder mit der Luft in unmittelbare Berührung kommt, so oxydirt sich das Blei und verbindet sich mit dem rückständigen, noch unausgewaschenen Theil des abgeschiedenen Körpers, und geht dabei oft in die Auflösung über. Wendet man dagegen ein mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Wasser zum Waschen an, so findet dieses nicht statt).

Salzsaures Pepsin wird erhalten, wenn man die Lösung der Drüsenhaut mit Quecksilberchlorid fällt, den gewaschenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die abfiltrirte Flüssigkeit mit Alkohol fällt. Es ist in seinen Verhältnissen dem essigsauren Pepsin ähnlich, und seine Lösung in Wasser löst coagulirtes Eiweiss sehr schnell auf. Auch bei der Fällung dieser Verbindung mit Alkohol behält die abfiltrirte Flüssigkeit nichts aufgelöst, was Verdauungskraft besitzt. Sie lässt bei der Verdunstung einen Rückstand, der wie Fleischextract aussieht.

Wasmann bemerkt im Übrigen, dass dem Pepsin aus dem Schweinemagen die Eigenschaft, Milch zu gerinnen, gänzlich mangele, welche Ei-

genschaft das Pepsin aus einem Kalbsmagen in einem so hohen Grade besitzt, und er lässt es dahin gestellt sein, ob das letztere einer eigenen Modification von Pepsin oder einem anderen damit zugleich vorkommenden Körper zukomme, dessen Bildung in dem Maasse aufhört, wie das junge Thier aufhört, sich von Muttermilch zu nähren.

In Rücksicht auf das Vermögen des *Pepsins*, gekochtes Eiweiss aufzulösen, fand **Wasmann**, dass eine Flüssigkeit, die 0,0017 von ihrem Gewicht essigsaures Pepsin aufgelöst enthält und auf die Unze mit 6 Tropfen Salzsäure versetzt worden ist, ein deutliches Lösungsvermögen besitzt, so dass eine dünne Lamelle von coagulirtem Eiweiss in 6 bis 8 Stunden davon aufgelöst wird. Mit 12 Tropfen Säure auf die Unze wurde das Eiweiss in 2 Stunden aufgelöst. Als eine Flüssigkeit, die ½ Gran essigsaures Pepsin aufgelöst enthielt, abwechselnd mit coagulirtem Eiweiss und Salzsäure vermischt wurde, bis sich kein Eiweiss mehr darin auflöste, so zeigte sich, dass dieser halbe Gran Pepsin 210 Gran coagulirtes Eiweiss in verdünnter Salzsäure löslich machen konnte, bei einer Temperatur zwischen + 35° und + 40°. Hiernach will es also scheinen, als wäre die Säure das eigentliche Lösungsmittel und die Rolle des Pepsins nur die, das vorher darin unlösliche zur Löslichkeit zu disponiren. Die Säure löst coagulirtes Eiweiss beim Kochen ungefähr so auf, wie durch die Einwirkung von Pepsin, dessen Mitwirkung also dieselbe zu sein scheint, wie die der höheren Temperatur, welche im Magen nicht möglich ist. Einige vergleichende Versuche mit pepsinhaltiger verdünnter Salzsäure und mit dieser

Säure von derselben Concentration, aber ohne Pepsin, zeigten, dass die erstere ein kräftiges Lösungsmittel für coagulirtes Eiweiss, Fibrin des Bluts, Fleisch und Käse war, während dagegen die Säure allein bei derselben Temperatur wenig oder nichts auflöste; wurde sie aber mit diesen Stoffen gekocht, so löste sie dieselben in ungefähr gleicher Zeit auf, und das Aufgelöste schien sehr nahe dieselbe Beschaffenheit zu haben. Die Lösung von Käse in pepsinhaltigem saurem Wasser setzte die Butter als Rahm auf der Oberfläche ab, was jedoch mit der Lösung in der kochenden verdünnten Säure nicht stattfand. Leimgebendes Gewebe und Knorpel wurden in der pepsinhaltigen Säure leicht aufgelöst. Der Knorpel liess ein Skelett zurück, welches beim gelinden Schütteln in Flocken zerfiel, die sich nicht mehr lösten. Die pepsinfreie verdünnte Säure liess sie ungelöst und es war zu ihrer Auflösung fortgesetztes Kochen erforderlich, aber sie wurden dann weit schneller aufgenommen, als von Wasser ohne beigemischte Säure. Dabei blieben auch Flocken ungelöst zurück. Was sich in beiden Fällen auflöste, war jedoch nicht in Albumin verwandelt, sondern eine jede behielt die chemische Natur des Leims, mit dem Unterschied, dass, nach genauer Sättigung der Säure mit Alkali und Verdunstung, die Flüssigkeit bei keiner Concentrirung zu gelatiniren gebracht werden konnte. Epidermis, Horn und elastische Gewebe (z. B. die faserige Haut der Pulsadern) wurden von pepsinhaltiger, verdünnter Säure nicht aufgelöst.

Wasmann's Untersuchungen scheinen uns ein gutes Stück weiter in der Kenntniss der Na-

tur des Magensaftes gebracht zu haben, durch sie ist zuerst ein besonderes Absonderungs-Organ dafür nachgewiesen worden, sie zeigen, dass der eigenthümliche Bestandtheil, das Pepsin, daraus isolirt werden kann, wir lernen einige seiner chemischen Eigenschaften in isolirter Gestalt dadurch kennen.

J. Vogel *) hat ebenfalls einige Versuche über denselben Gegenstand angestellt; sie hatten zum Zweck zu untersuchen, ob coagulirtes Albumin und Blut-Fibrin, wenn sie in pepsinhaltiger sehr verdünnter Salzsäure aufgelöst werden, ihre Natur beibehalten oder verändert werden. Er fand, dass ihre Auflösung durch Kochen nicht coagulirt und durch Alkohol nicht besonders stark getrübt wurde. Durch Sättigen der Säure in der Lösung mit kohlensaurem Natron entstand ein gelatinöser weisser Niederschlag, der nicht abfiltrirt werden konnte, sondern theils durchs Filtrum ging, theils die Poren des Papiers ganz verstopfte. Dabei blieb viel in der Lösung ungefällt zurück. Das Gefällte löste sich in vielem Wasser auf, zum Theil auch in Spiritus, wiewohl in geringerem Grade. Mit Cyaneisenkalium und Gerbsäure wurden reichliche Niederschläge erhalten, sowie auch mit Lösungen von Alaun und verschiedenen Metallsalzen: die Niederschläge mit Metalloxyden wurden durch Verbrennung mit Kupferoxyd analysirt und aus diesen Analysen wurde erkannt, dass die aufgelösten Körper ihre ursprüngliche Zusammensetzung beibehalten hatten.

Leberthran. Bekanntlich enthält der sogenannte Leberthran

*) Ann. der Pharmac. XXX, p. 37.

dus Callarias,) Jod, worüber jedoch die Versuche bald bejahend bald verneinend ausgefallen sind. L. Gmelin*) welcher in zwei Sorten Leberthran das Jod vergebens gesucht hatte, hat hierüber einige Aufklärungen mitgetheilt, die das Räthsel zu lösen scheinen. Man versendet nämlich nicht selten Seehundsfett unter dem Namen Leberthran, welches kein Jod enthält. Gmelin hatte Gelegenheit, einen echten Leberthran zu untersuchen, und in diesem fand er Jod. Das Oel wird mit Kali verseift, die Masse eingetrocknet, verbrannt und das Jodkalium mit Alkohol ausgezogen, der es nach der Verdunstung zurücklässt; aus dem Salze wird dann das Jod mit Schwefelsäure und Braunstein abgeschieden.

Harn.

Wichtige, physiologisch-chemische Untersuchungen über den Harn sind von Lecanu**) angestellt worden. In Betreff der Veränderungen, welche der Harn in Krankheiten erleiden kann, in Folge der Krankheit oder der dabei angewandten Heil-Methode, ist es erforderlich, vorher die Verschiedenheiten zu kennen, welchen der Harn in vollkommen gesundem Zustande unterworfen sein kann, bei demselben Individuum nach äusseren ungleichen Umständen und bei verschiedenen Individuen unter gleichen Umständen. Lecanu hat es sich vorgesetzt, diese Frage zu beantworten, und zu diesem Zweck nicht weniger als 120 Analysen von Harn angestellt, der von 16

---

*) Annal. der Pharmac. XXXI, p. 321.

**) Journ. de Pharmac. XXV, 681 und 746. — Annales des Sciences naturelles, Aug. 1839. p. 92.

6 Männer zwischen 20 und 45 Jahren, 2 Greise von 84 und 86 Jahren, 4 Frauen von 18 bis 28 Jahren und 4 Kinder waren. Die dabei angewandten analytischen Methoden scheinen wohl gewählt, bequem und zweckmässig zu sein. Da sie eigentlich nichts Neues in dieser Beziehung enthalten, so verweise ich in Betreff ihrer Einzelheiten auf die Arbeit. Die Quantität des in 24 Stunden ausgeleerten Harns variirte bei seinen Versuchen mit verschiedenen Personen zwischen 525 und 2271 Grammen. Die Mittelzahl davon würde 1268 Grm. sein. Das specif. Gewicht variirte zwischen 1010 und 1030, mit Vernachlässigung kleiner Decimale. Es hat sich gezeigt, dass der Harn hinsichtlich der Quantität und des specif. Gewichts bei einem und demselben Individuum sehr bedeutend variiren kann, während sich die Menge des Harnstoffs, welche von derselben Person in einer bestimmten Zeit ausgeleert wird, unverändert erhält. Dagegen variiren die täglichen Ausleerungen von Harnstoff sehr bei verschiedenen Personen nach ungleichem Alter, Geschlecht und ungleicher Diät. Auf 24 Stunden fand er die Menge des Harnstoffs in Grammen

	Im Minimum	Im Medium	Im Maximum
Bei Männern	23,155	28,0525	33,055
Bei Frauen	9,926	19,1165	28,307
Bei Greisen	3,956	8,1105	19,1165
Bei 8jährigen Kindern	10,478	13,4710	16,464
Bei 4jährigen Kindern	3,710	4,5050	5,300.

Auf gleiche Weise variirte die Harnsäure bei demselben Individuum wenig in gleicher Zeit, während sie dagegen bei verschiedenen Individuen von sehr ungleicher Quantität ist. Er fand bei

n 24 Stunden den Unterschied von 0,362 bis ,343 Grammen, bei Greisen für dieselbe Zeit von 0,229 bis 0,652, bei Frauen von 0,394 bis 0,707 und bei Kindern von 0,198 bis 0,32.

Die Menge der unorganischen Stoffe, welche in dem Harn aufgelöst vorkommen, variiren für gleiche Zeit sowohl bei demselben Individuum als auch bei ungleichen Individuen. Sie variirte in 24 Stunden zwischen 4,84 und 24,5 Grammen. Im Übrigen ist sie am grössten gewesen bei Männern, etwas geringer bei Frauen, noch geringer bei 8 jährigen Kindern und am kleinsten bei sehr bejahrten, und das, was von ihnen zusammen genommen gilt, gilt auch von jedem von ihnen besonders, z. B. von Kochsalz, phosphorsauren Erdsalzen, schwefelsaurem und phosphorsaurem Alkali, u. s. w.

Lecanu hat die variirenden Resultate von allen seinen Untersuchungen in Tabellenform mitgetheilt und sie dadurch leicht übersichtlich gemacht für die, welche sich derselben zu chemisch-physiologischen Vergleichungen bedienen müssen.

Im Übrigen hat er als Resultate dieser Untersuchungen folgende 5 Sätze aufgestellt:

1) Der Harnstoff wird bei demselben Individuum (bei derselben Diät) auf gleiche Zeit in gleicher Menge abgesondert.

2) Dasselbe gilt von der Harnsäure.

3) Diese beiden werden in ungleicher Menge abgesondert, wenn man sie von verschiedenen Individuen vergleicht.

4) Diese Verschiedenheiten in Rücksicht auf deren Menge, stehen in einem bestimmten Ver-

hältniss zu dem Alter und Geschlecht der Individuen. Die Menge ist grösser bei Männern, als bei Frauen. Bei demselben Geschlecht ist sie am grössten im mittleren Alter, geringer in der Kindheit und im Alter.

5) Phosphorsaure Erden, schwefelsaures, phosphorsaures und salzsaures Alkali variiren auf gleiche Zeit bei demselben Individuum so wie auch bei verschiedenen Individuen.

Harn eines Säuglings.

Hünefeld*) hat den Harn von einem 9 Monate alten, noch säugenden Kinde untersucht. Sein specif. Gewicht war = 1,006. Er war weder sauer noch alkalisch, erhielt sich sehr lange ohne zu faulen und wurde wenig trübe. Er fand darin Harnstoff und Hippursäure, Spuren von Harnsäure und einem extractartigen Stoff, aber es konnte keine Spur von einem phosphorsauren Salz darin entdeckt werden.

Harn von Raubthieren.

Derselbe hat auch einige Versuche mit dem Harn vom Panterthier, Wolf und Bär angestellt. Der Harn von den beiden ersteren röthete anfänglich Lackmus, aber er wurde sehr bald alkalisch und bekam einen anderen stärkeren Geruch, der Harn vom Bären erhielt sich dagegen sauer, aber das Thier wurde meistentheils mit Brod gefüttert. Harnstoff war in Menge darin enthalten, aber Harnsäure konnte nicht entdeckt werden.

Harn vom Elephanten.

Brandes**) hat den Harn vom Elephanten untersucht. Er ist, wie der von grasfressenden Thieren, alkalisch und trübe, setzt eine Menge

*) Journ. für pract. Chemie, XVI, p. 306.

**) Archiv der Pharmacie, XVIII, p. 67.

von kohlensaurer Kalkerde und Talkerde ab. Er fand darin eine nicht unbedeutende Menge von Hippursäure, was den früheren Untersuchungen von John und Vogel widerspricht. Ausser den gewöhnlichen Salzen im Harn der grasfressenden Thiere giebt er als Bestandtheile des Harns vom Elephanten an: hippursauren Harnstoff, eine stickstoffhaltige, in Wasser und Alkohol lösliche, durch Gerbsäure fällbare thierische Substanz und phosphorsauren Kalk.

Harn nach dem Genuss von Sauerampfer.

Donné*) hat angegeben, dass der Harn ein Paar Stunden nach dem Genuss von Sauerampfer (Oseille) mit einem Microscop sichtbare, theils cubische theils octaëdrische Krystalle von oxalsaurer Kalkerde zu Tausenden absetzt. Es ist bereits bekannt gewesen, dass der tägliche Genuss von diesem Küchengewächs die Bildung von Harnsteinen aus oxalsaurer Kalkerde veranlasst.

Kiesteine.

Nauche**) giebt an, dass der Harn während der Schwangerschaft nach einigen Tagen eine gelatinöse Substanz absetzt, die theils in Filamenten auf der Oberfläche schwimmt, theils eine Linie dickes, weisses Magma auf dem Boden bildet, welches, von der Flüssigkeit geschieden, zu einer häutigen Masse austrocknet. Er hat diese nicht weiter untersucht, ihr aber den Namen *Kiesteine* gegeben. Er behauptet, dass ihre Abscheidung schon nach dem ersten Monat als ein sicherer Beweis der Schwangerschaft betrachtet werden könne. Rousseau soll dies im Jardin des plantes bei trächtigen Affen bestätigt gefunden haben.

*) Comptes Rend. 1 Sem. 1839, p. 805.
**) Journ. de Chim. Med. 2 Ser V, p. 64.

Harn. nem Menschen, dessen Alter, Geschlecht und Gesundheitszustand nicht angegeben worden ist, beschrieben. Er wurde beim Filtriren klar, aber das Abfiltrirte setzte allmälig eine weissgraue Substanz ab. Die zurückgebliebene schwarze Substanz bildete einen sammetschwarzen Überzug auf dem Papier und liess beim Verbrennen eine rothe Asche zurück, die sehr viel Eisenoxyd enthielt. Der schwarze Farbstoff löste sich zum Theil in Säuren, die dadurch rothgelb und eisenhaltig wurden. Diese schwarze Substanz gleicht, der Beschreibung nach, so sehr dem vom Globulin geschiedenen Hämatin, dass man mit Recht gerade die Versuche vermissen muss, welche eine solche Vermuthung hätten bestätigen können, nämlich die Behandlung mit Alkohol und entweder Salzsäure oder Ammoniak, sowie die Wiederabscheidung des Hämatins aus dieser Lösung.

Harnsäure. Verbindung derselben mit Wasser. Fritzsche**) hat angegeben, dass, wenn man eine sehr verdünnte Lösung von harnsaurem Alkali in der Kälte mit einer Säure vermischt und an einem kalten Ort der Ruhe überlässt, sich eine Verbindung der Harnsäure mit Wasser in dendritischen Krystallen absetzt, die aus linienlangen Schuppen zusammengesetzt sind. Diese enthalten 17,49 Procent Wasser, welches daraus bald weggeht, wenn die Säure gewöhnliche Temperatur annimmt, oder sogleich wenn sie erhitzt werden. Es beträgt 2 Atome auf 1 Atom Harnsäure. Die Krystalle bekommen dabei ein verwittertes Ansehen.

*) Archiv der Pharmac. XVIII, p. 159.

**) Pharmac. Centralb. 1839, p. 206.

Die gewöhnlichen Schuppen von gefällter Harnsäure zeigen unter dem Microscope dasselbe verwitterte Aussehen, woraus es klar ist, dass sie anfänglich in Gestalt von wasserhaltiger Säure abgeschieden werden.

Harnsaures Natron, Bestandtheil eines Harnsteins.

Le Roy d'Etiolles*) hat einen Harnstein beschrieben, der im Innern einen Kern von Harnsäure hatte, auf den eine Schicht von harnsaurem Natron folgte, deren Zusammensetzung von Bourson bestimmt wurde. Dieser fand nichts anderes darin. Die äusserste Schicht bestand aus oxalsaurer Kalkerde. Die mittlere Schicht betrug $^2/_3$ von der Masse des Steins. Er war so hart, dass er in der Blase nicht zerstückelt werden konnte, sondern durch den Schnitt herausgenommen werden musste.

In Knochen verwandelte Muskeln.

Poggiale**) hat die Muskelsubstanz eines Mannes untersucht, dessen Körper durch Verknöcherung der Muskeln alles Vermögen der freiwilligen Bewegung verloren hatte. Sie bestanden aus Knochenbildungen von ungleicher Festigkeit und Gestalt, zwischen die Muskelfasern eingewebt, deren Volum sehr reducirt war. Die Knochenbildung war mit einem Periosteum umgeben. Eine Knochenscheibe aus den Wade-Muskeln war weiss, hatte inwendig eine poröse Diploë und war leichter als Wasser. Sie wurde bei der Analyse bestehend gefunden aus: 58 Procent organischen Stoffen, 32,09 Pc. phosphorsaurer Kalkerde, 1,25 phosphorsaurer Talkerde und 8,66 kohlensaurer Kalkerde.

---

*) Comptes rend. 1839, 2 Sem. p. 821.

**) Pharmac. Centralbl. 1839, p. 477.

des Fluorcalciums in Knochen beschrieben. *Er* konnte mit Schwefelsäure keine Spur von Fluorwasserstoffsäure daraus abscheiden, *wiewohl es* ihm mit fossilem Elfenbein glückte. Wenn dieses Resultat auch keine Verwunderung *erregen kann*, so hat man um so viel mehr Ursache sich darüber zu verwundern, dass er demzufolge *erklärt, dass die*jenigen, welche Fluorcalcium in den Knochen gefunden hätten, durch ein wenig verflüchtigte *Phos*phorsäure irre geführt worden seien, und dass Fluor überall nicht in der thierischen Oeconomie vorkomme. Rees scheint vergessen zu *haben*, dass es vielleicht ungleiche Geschicklichkeit geben kann, Versuche anzuführen und *zu beur*theilen, und er scheint deshalb geglaubt zu haben, dass das, was er nicht gefunden *hat, ein Ir*thum sein müsse, wenn es von einem andern gefunden worden ist. Im Übrigen mag *wohl zugegeben* werden, dass Fluorcalcium kein nothwendiger Bestandtheil der Knochen zu sein braucht, sondern wahrscheinlich ein zufälliger ist, der von dem unorganischen Ursprung abhängt, von dem dieses Erdsalz in die organische Circulation gekommen ist.

Über krankhafte Knochenbildungen hat *Valentin* **) mehrere wichtige chemisch-physiologische Versuche mitgetheilt. Er hat *gefunden, dass in* Callus und Exostosen der Gehalt an kohlensaurer Kalkerde grösser ist, als in gesunden *Knochen*, aus denen sie herausgeschossen sind. Dagegen

*) The Athenaeum, 1839, p. 675.

**) Pharmac. Centralblatt, 1839, p. 245.

fand er, dass bei Caries der Gehalt an kohlensaurer Kalkerde um mehrere Procent weniger beträgt als in gesunden Knochen.

Milch.

Über die Eigenschaft der Milch, sauer zu reagiren, sind die Meinungen sehr getheilt gewesen. Ich hatte bei einer vor mehr als 30 Jahren angestellten Untersuchung mit Kuhmilch gefunden, dass sie Lackmuspapier röthet. Mehrere Chemiker, z. B. Donné (Jahresb. 1839 S. 627), haben dieses daraus erklärt, dass die Milch, wiewohl sie alkalisch secernirt werde, doch bald anfange sauer zu werden und Lackmuspapier zu röthen. Dies hat eine Untersuchung von D'Arcet und Petit*) veranlasst, angestellt in dem Augenblicke des Hervorkommens der Milch aus dem Euter. Dabei fanden sie die Milch von Kühen, die im Stall gefüttert wurden, stets sauer, dagegen die von Kühen, welche auf die Weide gingen, alkalisch, und daraus schliessen sie, dass die Milch im normalen Zustande alkalisch sei, und dass sie dieses stets sei, wenn die Kühe freie Bewegung haben und frisches Gras fressen können. Die Milch, welche in den Kuhställen zu Paris erhalten wurde, war ohne Ausnahme sauer.

O. Henry und A. Chevallier**) haben mit der Milch von Frauen, Kühen, Eseln und Ziegen vergleichende chemische Versuche angestellt. Ihre analytische Methode ist besser gewählt gewesen, wie die von Peligot (Jahresb. 1838, S. 369), welche auch von Boussingault (Jahresb. 1840, S. 718) angewandt worden ist, nach welcher man

*) Pharmac. Centralbl. 1839, S. 368.
**) Journ. de Pharmac., XXV, p. 333 und 401.

die Milch zur Trockne verdunstet, den Rückstand anfangs mit Äther, dann mit Alkohol und zuletzt mit Wasser behandelt, wobei man das für Käse nimmt, was dann ungelöst bleibt, und deren Fehlerhaftigkeit Lecanu*) dargelegt hat, was auch ausserdem einem jeden in die Augen fällt, der einige Bekanntschaft mit der Natur und der Anzahl der Bestandtheile der Milch hat. Henry und Chevallier fällten dagegen den Käse mit einer etwas verdünnten Essigsäure, sammelten dazu das, was während der Verdunstung der sauren Flüssigkeit abgeschieden wurde, worauf sie die Butter aus dem getrockneten Niederschlage mit Äther auszogen. Lecanu hat gezeigt, dass diese Methode darin fehlerhaft ist, dass der Käse, so wie er in der Milch vorkömmt, eine Verbindung mit phosphorsaurem Kalk ist, den die Essigsäure in Auflösung zurückhält; aber dieser Fehler ist unbedeutend im Verhältniss zu einem andern, welcher dadurch entsteht, dass die Essigsäure einen Theil von diesem Salz zersetzt, und dass das Gefällte, welches darauf als Käse gewogen wird, ein Gemisch von phosphorsaurem und essigsaurem Caseïn ist. Im Übrigen haben sie auch nicht den Milchzucker, die Salze und die extractartigen Bestandtheile der Milch richtig abgeschieden, was wegen ihrer mehr eigentlich oeconomischen Zwecke bei diesen Untersuchungen für weniger nöthig gehalten wurde. Von ihren Analysen wurden folgende Zahlenresultate angegeben:

*) Journ. de Pharmac., XXV, p. 201.

Bestandtheile	Gewöhnliche Milch					Cholostrum		
	Frau	Kuh	Esel	Ziege	Schaf	Kuh	Esel	Ziege
äse	1,52	4,48	1,82	4,02	4,50	15,07	11,60	24,50
utter	3,55	3,13	0,11	3,32	4,20	2,60	0,56	5,20
ilchzucker	6,50	4,77	6,08	5,28	5,00	—	4,30	3,20
alze (im Cholostrum: schleimige Substanz)	0,45	0,60	0,34	0,58	0,68	2,00	0,70	3,00
rockner Rückstand	13,00	12,98	8,35	13,20	14,38	19,67	17,16	35,90
Vasser	87,98	87,02	91,65	86,80	85,62	80,33	82,84	64,10

Stoffe, welche aus dem Darmkanal in die Kuhmilch übergehen können und in dieser wieder gefunden werden: Kochsalz (reichlich), kohlensaures Natron, schwefelsaures Natron (in kleiner Quantität), Jodnatrium (ebenfalls), so wie auch Praeparate von Eisen, Zink und Wismuth, von dem letzteren am meisten. Dagegen konnten Salpeter, Schwefelalkali, schwefelsaures Chinin und Quecksilberpraeparate in der Milch nicht wiedergefunden werden. Sie bemerken, dass verschiedene Pflanzenstoffe in die Milch übergehen, und dass Kühe, welche Arzneimittel eingenommen haben, weniger Milch geben, und dass diese beim Aufkochen einen Stich ins Gelbbraune bekommt, fast wie mit Caffee vermischte Milch.

Die Milch fanden sie meistens sauer reagirend im Augenblick ihrer Ausleerung bei der Kuh, Ziege, dem Esel und zuweilen, aber selten, auch bei Frauen.

Gährung der Milch.

Ich führte im Jahresberichte 1839, S. 627 die Versuche von Hess an, welche zeigten, dass Kuhmilch, der früheren Vermuthung zuwider, gleichwie die Stuten- und Eselsmilch, in spirituöse Gährung versetzt werden kann, welche Beobachtung auch später bestätigt worden ist (Jahresbericht 1840, S. 719). Inzwischen war dieser Gegenstand schon früher ausgemittelt worden von Schill, der ihn unter Christ. G. Gmelin's Präsidium in Tübingen bereits im Jahre 1833 in einer Dissertation abgehandelt hatte, deren Inhalt jetzt in den Annalen der Pharmacie (Bd. XXXI, S. 152) mitgetheilt worden ist. Schill's Versuche zeigen, dass die Milch von Frauen, Kühen,

Ziegen und Schafen in Gährung gesetzt werden kann, wobei sie unter Entwickelung von Kohlensäuregas Alkohol bildet. Er erhielt bei einem Versuche 9 Gran wasserfreien Alkohol auf jede Unze Kuhmilch, was etwas weniger als 2 Procent ist. In allen diesen Milchsorten geht die Gährung sehr langsam vor sich, aber sie findet statt, auch wenn man keine Hefe zusetzt, und er glaubt, dass das Caseïn das Ferment ausmache, gleichwie es bekanntlich den gewöhnlichen Zucker in Gährung bringt. Milchzucker allein in Wasser aufgelöst geht nach seinen Versuchen in Gährung über durch Caseïn, Gluten vegetabile und durch Hefe. Aber bei allen diesen Versuchen blieb nach der Verdunstung des Alkohols eine Portion Traubenzucker in der Flüssigkeit zurück. Hiernach will es scheinen, als wäre die Gährung des Milchzuckers ein zusammengesetzter Process, welcher darin besteht, dass die Masse anfangs sauer wird, und dass darauf die freie Säure den Milchzucker in Traubenzucker verwandelt, auf dessen Kosten dann die Gährung geschieht.

Krankheits-Producte. Concretion im Peritoneum.

Bley*) hat eine Concretion untersucht, welche in Gestalt von kleinen zusammensitzenden Verwachsungen im Peritoneum eines verstorbenen, stark dem Trunk ergeben gewesenen Mannes gefunden worden war. Er fand darin 10,320 phosphorsaurer Kalkerde, 34,00 kohlensaurer Kalkerde, 27,66 kohlensaurer Talkerde, 4,17 Fett, 1,67 in Wasser löslichen Albumins, 6,67 in kochendem Wasser löslichen mit Spuren von Gyps, und 15,00 Wasser.

*) Archiv der Pharmacie, XX, p. 212.

balsamischen Eiter untersucht, der aus einem grösseren Geschwür am Schienbein eines Mannes ausgeflossen war. Er war gelb, neutral, von 1,027 specif. Gewicht, und liess beim Eintrocknen 11,622 Procent fester Stoffe zurück. Diese enthielten auf 100 Theile: 60,056 coagulirtes, 16,644 uncoagulirtes Albumin, Chlornatrium mit eingerechnet, 8,766 Cholesterin, 8,626 theils Elaïn theils elaïnsaures Natron mit wenig Chlorkalium, 5,908 Stearin. Sie liessen beim Verbrennen 5,32 Procent Asche, von der 4,7 in Wasser lösliche alkalische Salze und 0,62 unlösliche Erdsalze waren. Pyin konnte in diesem Eiter nicht entdeckt werden.

Derselbe hat auch den Inhalt einer grossen, 14 jährigen Meliceris von einer 58 jährigen Frau untersucht. Der Inhalt war eine schmutzig gelbe, breiartige, geruchlose Masse und diese ein mechanisches Gemenge von mehreren Stoffen. Die Analyse gab 88,715 Wasser und 11,285 feste Stoffe. Diese bestanden in 100 Theilen aus 52,49 coagulirtem Albumin, 9,17 uncoagulirtem Albumin mit wenig Alkali, 28,5 Elaïn und ölsaurem Natron, 3,12 Cholesterin, 1,96 Stearin, 1,96 Chlornatrium, 1,88 Kalkerde und 0,92 Talkerde.

Insecten. Melolontha vulgaris.

Wittstein**) hat die Melolontha vulgaris analysirt und darin auf 1000 Theile gefunden: 637,19 Wasser, 37,80 Chitin, 40,85 fettes Oel mit ein wenig flüchtigem Oel, 2,11 Ameisensäure, 0,30 gelbbraunes Harz, 25,91 in Alkohol lösliche, extractartige Stoffe mit Kalisalzen von Äpfelsäure

*) Pharmac. Centralblatt, 1839, S. 367.

**) Buchn. Repert. 2 Reihe, XVIII, p. 25.

und Salzsäure und Spuren von Zucker, 137,32 nur in Wasser lösliches Albumin, Zomidin mit einem schwarzen Farbstoff, Spuren von Zucker, äpfelsaurem, phosphorsaurem, schwefelsaurem und salzsaurem Kali, Natron, Ammoniak, Kalkerde und Talkerde, [illegible]2,56 extractähnliche Substanz mit phosphorsaurem Eisen und Kalkerde, mit Salzsäure ausgezogen, und 23,78 mit Kali ausgezogene Huminsäure.

Phalaena Bombyx pini.

Müller und Rabenhorst *) haben die Larven von Phalaena bombyx pini untersucht und darin ungefähr dieselben Bestandtheile gefunden, deren relative Quantitäten aber nicht bestimmt wurden. Durch Destillation mit Wasser und wenig Schwefelsäure wurde ein saures Destillat erhalten, welches Goldchlorid reducirte, so dass sie glauben, dass darin vielleicht die Seidenwurmsäure (acidum bombicum) enthalten gewesen wäre, in so fern es nicht Ameisensäure ist.

Eier von Papilio crataegi.

Reinsch **) hat die Eier von Papilio crataegi analysirt. Ihre Zusammensetzung ist im Allgemeinen der von Vogeleiern sehr ähnlich. Sie sind jedoch so klein, dass 320 auf 1 Gran gehen, und dass zu der Analyse zwischen 13 und 14 Tausend Eier angewandt werden mussten. Er fand sie zusammengesetzt aus:

Eierschalen	Thierstoff	2,14	2,36
	Kohlensaurer Kalkerde	0,22	
Albumin			8,32
Fett mit Spuren von flüchtigem Oel			8,22
Nicht verseifbarem Fett			0,88
Eisenhaltiger phosphorsaurer Kalkerde			0,57
Thierstoffen mit Salzen			4,65
Wasser			75,00.

*) Archiv der Pharmacie, XIX, p. 278.

**) Journ. für pract. Chemie, XVI, p. 113.

von Leichen.

Aufbewahrungsmethode von Leichen mitgetheilt, die von Gannal angegeben und dem Zweck entsprechend gefunden worden war. Eine andere ist darauf von Tranchina vorgeschlagen worden, die darin besteht, dass man in die Pulsadern ein Gemisch von 1 Pfund arseniger Säure und 1½ Unze Mennige oder Zinnober, mit 24 Pfund Spiritus oder Wasser feingerieben, injicirt. Gannal*) hat gegen diese Aufbewahrungs-Methode angeführt, dass so praeparirte und in eine Bleikiste gelegte Leichen sich mit einem Byssus bedecken, der sie in kürzerer Zeit, als einem Jahr, zerstört, und dass sie, wenn man sie in der Luft austrocknen lasse, Arsenikwasserstoffgas entwickeln, was über 4 Jahre fortdauern könnte, so wie endlich, dass, wenn eine wasserstoffhaltigere Verbindung gebildet werden kann, sich vorzugsweise Arsenikwasserstoffgas entwickelt.

Es ist jedoch wahrscheinlich, dass diese Schlüsse, in Rücksicht auf die Entwickelung von Arsenikwasserstoffgas, aus dem Geruch, welcher sich entwickelt, aber nicht aus Versuchen gefolgert worden sind. Wahrscheinlicher ist es, dass der Geruch von kakodylartigen Verbindungen, in welche Arsenik mit Kohlenstoff und Wasserstoff als Bestandtheil des Radicals eingeht, als von Arsenikwasserstoffgas herrührt.

*) Comptes rendus, 1839, 2 Sem. p. 739.

Geologie.

Bekanntlich hat man zwei entgegengesetzte geologische Ansichten von der Bildung unserer Erde; nach der einen ist sie eine, aus einer Lösung oder aus einem Gemisch mit Wasser durch und durch erstarrte feste Kugel (neptunische Hypothese), nach der anderen eine geschmolzen gewesene und nur an der Oberfläche bis zu einer gewissen Tiefe erstarrte Kugel (plutonische Hypothese). Bei den Versuchen, diese Ansichten zu vertheidigen oder zu widerlegen, hat man darin einen Grund gegen die letzte zu finden gesucht, dass die Nutatio und Praecessio aequinoctiarum der Erde in diesen Fall ganz anders ausfallen würden, als es jetzt der Fall ist, was mit der Annahme der gänzlichen Starrheit der Kugel übereinstimmt. Hopkins *) hat versucht durch Berechnungen zu bestimmen, welchen Grad von Werth dieser Einwurf haben könne. Er ging von der Annahme aus, dass die Erde von einer sphäroïdischen festen Rinde ausgemacht werde, im Innern erfüllt mit einer geschmolzenen Masse von derselben Dichtigkeit wie die Rinde. Diese

Kann aus astronomischen Berechnungen geschlossen werden, ob die innere Masse der Erde geschmolzen oder erstarrt ist?

*) L. and E. Phil. Mag. XIV, p. 215 und 364.

Berechnung hat folgende Resultate gegeben: 1) Die Praecessio bleibt dieselbe, als wenn die Erde durch und durch fest wäre, welche Dicke die erstarrte Rinde auch haben mag. 2) Die Neigung gegen den Mond wird so nahe dieselbe, dass der Unterschied zu klein ist, um durch Beobachtung gefunden zu werden. 3) Die Neigung gegen die Sonne wird auf gleiche Weise dieselbe, in so fern nicht die Dicke der erstarrten Rinde eine gewisse Tiefe erreicht, die etwas weniger beträgt als $1/4$ vom Radius der Erde, in welchem Fall die Neigung grösser ausfällt, als für eine durchaus feste Kugel. 4) Über die Bewegungen von Nutatio und Praecessio hinaus, bekommen die Pole der Erde eine geringe cirkelförmige Bewegung, gänzlich bedingt durch ihren innern flüssigen Zustand, dessen Radius am grössten ist, wenn die Dicke der Rinde am kleinsten ist; aber auch für die geringste Dicke der Rinde soll diese Ungleichheit nicht so gross werden, dass sie durch Beobachtung mit einiger Sicherheit zu finden wäre.

Da die Voraussetzung, von welcher dieses Mal seine Berechnungen ausgegangen sind, dass nämlich der erstarrte und der flüssige Theil gleiche Dichtigkeit haben sollen, wahrscheinlich nicht richtig ist, indem das specif. Gewicht der Erdkugel nach den letzten Bestimmungen (Jahresbericht 1839, S. 654) = 5,44 ist, und dass der erstarrten Rinde nicht höher geht, als höchstens auf 2,5, so hat er auch eine Berechnung der Verhältnisse vorgenommen, welche unter Voraussetzung von ungleicher Dichtigkeit der Rinde und des Flüssigen stattfinden, aber die Resultate davon sind noch nicht bekannt gemacht worden.

führenden Gänge, welche unter sich keine andere directe Gemeinschaft haben, als durch das dazwischenliegende, erzfreie Gebirge, sich in einer Art von elektrischem Zustande befinden, und dass wenn eine Stelle von jedem Gange mit einer, sie an vielen Punkten berührenden Kupferplatte bedeckt wird und diese Platten mit einem Metalldraht verbunden werden, ein in die Leitung eingebrachter Multiplicator zu erkennen giebt, dass ein elektrischer Strom zwischen diesen Gängen entsteht, der allerdings sehr schwach, aber doch hinreichend stark ist, um sich ohne Zweideutigkeit zu erkennen zu geben. Reich *) und Brendel haben diese Angaben einer factischen Prüfung unterworfen und die Richtigkeit von Fox's Beobachtung bestätigt. Das Oberbergamt zu Freiberg befahl, dass Versuche hierüber in den Freiberger Gruben vorgenommen werden sollten, und trug die Ausführung Reich und Brendel auf. Die Richtigkeit von Fox's Angabe fand sich bei allen angestellten Versuchen, ohne Ausnahme, bestätigt, und die Magnetnadel wich bei einigen Versuchen bis zu 73° ab. Zur Controlirung, dass diese Ströme nicht von zufälligen Neben-Umständen herrührten, wurden geeignete Versuche angestellt, welche zeigten, dass dies nicht der Fall war. In Rücksicht auf die Ursache dieser Ströme, so hat Henwood sie von thermoëlektrischen Verhältnissen zwischen ungleichen, mit einander in Berührung sich befindenden, metallischen Massen hergeleitet. Reich glaubt, dass

Ströme zwischen Gängen.

*) Poggend. Annal. XLVIII, p. 287.

Tension, wenn sie vorhanden ist, w
mit Grund zu zweifeln hat, da keine
rkenswerthe Temperatur-Unterschiede auf k
ntfernungen in der Erdrinde stattfinden k
én, auf jeden Fall zu schwach sei, um durch
Masse des dazwischen liegenden Grundgebi
geleitet zu werden. Er hält die Annahme
wahrscheinlicher, dass der elektrische Strom
hydroelektrischen Ursachen entstehe, da die
birgsmasse überall im Innern mit Feuchtigk
durchdrungen ist, und glaubt für seine Mein
darin eine Stütze zu finden, dass, wenn
Gänge, welche Arsenik-, Schwefel- und Kupf
kies führen, mit solchen verbunden werden,
Bleiglanz führen, die ersteren immer negativ
gen die letzteren werden, was auch bei elektrom
torischen Versuchen mit Handstufen stattfand.

Steinkohlen, Bildung derselben.

Über die Bildung von Steinkohlen, Braunkohl
und des Anthracits hat Petzholdt*) sehr lese
werthe theoretische Betrachtungen mitgetheilt. Si
sind in der Hauptsache gegen die, im vorig
Jahresberichte, S. 736, mitgetheilten Ansicht
von Fuchs über die Entstehung der Kohlenfor
tion gerichtet. Petzholdt leitet ihre Bildung
mit vieler Wahrscheinlichkeit von der gewöhnlich
angenommenen Veränderung her, die in unge
wöhnlich langer Zeit, unter einem ausserordent-
lichen Druck und bei abgeschlossenem Zutritt der
Luft vorgeht. Hutton's Meinung, dass sie Rück-
ände einer trocknen Destillation unter hohem
ck seien, widerlegt er durch einen Versuch,
welchem er Holz in einem hermetisch ver-

für pract. Chemie, XVIII, p. 239.

sich dasselbe zu einer steinkohleähnlichen Masse schmelzen liess, an welcher nach dem Erkalten alle Merkmahle von organischer Textur fehlten, während dagegen Ehrenberg, Link, u. s. w., gezeigt haben, dass man in Steinkohlen mittelst des Microscops oft deutliche Spuren einer Organisation von Pflanzen entdecken kann.

Gras *) hat bei einer Untersuchung der Kohlenformation in Dep. de L'Isère in Frankreich Gründe zu dem Schluss zu finden geglaubt, dass die Steinkohlen nicht nur älter seien wie der Jurakalk, sondern auch so alt, dass ihre Bildung derselben Zeit angehöre, in welcher Gneis und Talkschiefer gebildet wurden. Ohne an Ort und Stelle zu vergleichen, wie es die Natur darstellt und wie er es betrachtet hat, kann natürlicher Weise die Richtigkeit seines, im Übrigen wenig wahrscheinlichen, Schlusses nicht controlirt werden.

Gase aus Schlamm-Vulkanen.

Goebel **) hat die Gase analysirt, welche aus den Schlamm-Vulcanen ungefähr 40 Werfte von der Stadt Taman im südlichen Russland, ausströmen. Bei einer Lufttemperatur von + 24° hatten die ausströmenden Gase eine Temperatur von + 3°,45. Sie bestanden aus 13,76 oelbildendem Gase, 79,16 Kohlenwasserstoff im Minimum, 5,08 Kohlenoxydgas und 2,00 atmosphärischer Luft. In der Nachbarschaft dieser Schlamm-Vulkane kommen Naphtaquellen vor.

Sonderbares Verhältniss in Kreidelagern.

Lyell ***) hat ein besonderes Verhältniss bei

*) Annal. des Mines, XVI, p. 381.

**) N. Jahrb. für Mineralogie etc. v. Leonhard und Bronn. Jahrg. 1839. S. 438.

***) L. and Phil. Mag. XIV, 257.

den an einigen Stellen in der Nähe von Norwic[h in]
England vorkommenden Kreidelagern, die mi[t ei-]
nem Lager von Thon, Sand und Grus bed[eckt]
sind, beschrieben. Es besteht darin, dass s[ich]
in dem Kreidelager konische Höhlungen von [un-]
gleicher Weite und Tiefe gebildet haben, 1 bi[s]
Fuss weit und 7 bis 12 Fuss und noch weit grös[se-]
rer, noch unbekannter Tiefe. Der Umkreis di[e-]
ser Höhlungen oder Röhren ist fast cirkelförmi[g.]
Sie sind mit Bestandtheilen des obenaufliegende[n]
Diluvial-Lagers gefüllt. Das Sonderbarste is[t,]
dass man an gewissen Stellen findet, dass di[e]
Streifen von Feuersteinstücken, welche durch di[e]
Kreide gehen, sich durch die sogenannten Sand[-]
röhren fortsetzen, und an anderen Stellen ei[n]
Stück unter die Linie in der Kreide gesunke[n]
sind. In vielen von diesen Sandröhren findet man
die innere, der Kreide zunächst gelegene Wand
mit den feineren Theilen, z. B. Thon und sehr
feinem Sand aus dem Diluvial-Lager ausgekleidet,
während das weniger feine mitten darin liegt.
Bei Heigham fehlt das Bett von Diluvium, mit
dem die hier vorkommenden grossen Sandröhren
gefüllt sind, gänzlich. Lyell sucht die Bildung
dieser Röhren durch Einwirkung von kohlensäure-
haltigem Wasser zu erklären, welches durch das
Diluvium hindurchgeflossen und in die Kreide ge-
drungen sei, diese aufgelöst und sich mit Kalk
gesättigt habe, bevor es dann weiter ging, wo-
bei die feinsten Theile an der Kreide, gleich-
sam wie auf einem Filtrum, abgeschieden wurden,
während das Obenaufliegende allmählig in die
Höhlung, welche durch die Auflösung des Kalks
entstanden war, eingefallen ist. Bei Heigham ist

weg geführt und das Kreidelager bloss gelegt worden.

Stark *) hat Lyell's sehr wahrscheinliche Erklärung verworfen und eine andere aufgestellt, die weit weniger annehmbar ist; diese Röhren sollen nämlich Risse sein, entstanden durch Austrocknen des Kreidelagers, nachdem das Wasser davon abgetreten war, worauf sich die Röhren bei der Ankunft der Diluvial-Masse auf ein Mal gefüllt haben. Aber Risse mit cirkelrundem Umkreise sind eine Ungereimtheit, und die Art von konischen Blasenhöhlen, welche beim Austrocknen einer feuchten Masse in einer Temperatur über oder von + 100° entstehen, können hier nicht in Frage kommen, und gestatten ausserdem keine Anwendung auf Lager von einiger Mächtigkeit.

Natur der Kreide.

Über die Natur der Kreide ist man lange in Ungewissheit gewesen. Ist sie ein Niederschlag von kohlensaurer Kalkerde? Aber wie viel man auch im Laboratorium den Kalk behandelt hat, so konnte doch niemals eine kohlensaure Kalkerde künstlich hervorgebracht werden, die der Kreide ähnlich war. Das Mikroskop entdeckte nichts Bestimmtes darüber, selbst nicht in Ehrenberg's Hand. Es ist jedoch diesem eben so glücklichen als unermüdeten Forscher jetzt gelungen, mit Hülfe des Mikroskops eine Welt von Thierformen in der Kreide zu entdecken und darzulegen, dass sie gänzlich aus theils ganzen, theils zerstückelten Schaalthieren besteht, die zu der Klasse der Polythalamier gehören, und von denen 1 bis 1⅓ Million in einem einzigen Cubik Zoll enthalten

*) L. and E. Phil. Mag. XIV, p. 455.

ist Ehrenberg eigenthümlich *). Er bestreicht Glas mit einer äusserst dünnen Lage von Kreide, die nach dem Trocknen mit Canadabalsam übergossen, erwärmt und unter einem zusammengesetzten Mikroskope, welches eine 300 fache diametrade Vergrösserung giebt, betrachtet wird. Was vorher undeutlich war, wird nun klar. Das Einzelne dieser schönen Entdeckung liegt im Gebiete der zoologischen Kenntnisse und muss daher hier übergangen werden. In der südeuropäischen Kreide ist die grösste Anzahl von Schaalen vollkommen erhalten, in der nordeuropäischen Kreide ist die Anzahl der zerstückelten Schalen überwiegend. Ehrenberg hat bereits nicht weniger als 71 verschiedene Kreidethierchen entdeckt, und verschiedene davon hat er in dem Wasser der Nordsee noch lebend gefunden. Auch hat er diese Kreidethiere in Mergelarten gefunden, mehr oder weniger vermischt mit Kieselpanzern von Infusionsthieren. Die Schalen dieser Kreidethierchen sind so äusserst klein, dass er sie in gemalener und geschlämmter Kreide ganz wiedergefunden hat, und mittelst Canadabalsam oder klaren venetianischen Terpenthins konnte er sie auf dem Kalkgrunde von Tapeten und Visitenkarten entdecken.

Spuren von antidiluvianischen Regentropfen.

Bekanntlich hat man an mehreren Orten in Sandsteinbrüchen, wo der Sandstein auf einem Thonlager ruht, die Fussspuren von mehreren Arten vorweltlicher Thiere gefunden, dadurch entstanden, dass das Thier auf dem noch weichen

---

*) Poggendorff's Annal. XLVII, p. 502.

gemacht hatte, bevor noch die Materialien für die Sandsteinbildung darauf fielen, welche darauf die Fussspuren abdruckten und erhärteten. Die erhabenen Abdrücke der Fussspuren erhalten sich in dem Sandstein gut, aber sie werden gewöhnlich beim Aufbrechen in der spröden Thonform zerstört. Cunnigham *) hat ausser Fussspuren von Chinotherium, in einem solchen geologischen Gebilde bei Storeton Hill in Cheshire, auch Merkmale von grossen Regentropfen und Hagelkörnern gefunden. Die ersteren sind rund, halbkugelförmig, und die letzteren unregelmässige Vertiefungen. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das Thonlager feucht gewesen, als der Eindruck geschah, und wurde derselbe bald wieder mit Wasser bedeckt, so dass er nicht austrocknete, bevor ihn das Sandstein-Material abdruckte. Diese Umstände scheinen anzudeuten, dass der Eindruck in einem durch Ebbe entblössten Theil des Meergrundes nahe am Strande geschah.

Ursache der Erdbeben.

L. A. Necker **) glaubt, dass die Erdbeben durch zweierlei Ursachen veranlasst werden, nämlich 1) durch die gewöhnlichen vulkanischen, die theils mit Erhebungen, theils mit vulkanischen Ausbrüchen begleitet sind, und 2) durch Einstürzungen, wenn unterirdische Höhlungen, gebildet entweder durch eine lange vorher vorgegangene vulkanische Erhebung, oder durch Unterminirung in Folge der Wegführung von Lagern von Gyps, Salz, Sand u. s. w. einstürzen.

*) L. and E. Phil. Mag. XIV, p. 507.
**) L. anc. E. Phil. Mag. XIV, 371.

durch die Erschütterung entstehen, welche ein vulkanisches Erdbeben bewirkt, wo sie dann mit diesem gleichzeitig erfolgt.

Meer- u. Seewasser. Temperatur des Meerwassers bei Spitzbergen.

Martins *) hat durch wiederholte Messungen die Temperatur des Meeres bei Spitzbergen, sowohl an der Oberfläche als auch auf dem Grunde bestimmt. Die Untersuchung geschah zwischen dem 5. July und 4. August 1838. Die Mittelzahl der Temperatur an der Oberfläche war, in einer Entfernung von 1852 Meter oder einer Seemeile vom Strande, + 3°,5, und am Grunde nur 0°,84. Während jener Tage variirte jedoch die Temperatur sowohl an der Oberfläche, als auch auf dem Grunde, oben zwischen + 1°,45 und + 6°,05 und unten zwischen 0°,2 und + 2°.

Wasser im schwarzen, azow'schen und caspischen Meere.

Göbel *) hat vergleichende Untersuchungen angestellt über die Zusammensetzung des Wassers vom schwarzen, azow'schen und caspischen Meere, deren Resultate folgende sind:

Enthält:	Schwarzes Meer.	Azow'sches Meer.	Caspisches Meer.
Specifisches Gewicht . . .	1,01365.	1,00970	1,00539
Chlornatrium.	14,0195	9,6583	3,6731
Chlorkalium	0,1892	0,1279	0,0761
Chlormagnesium	1,3035	0,8870	0,6324
Brommagnesium	0,0052	0,0035	Spur
Schwefelsaure Kalkerde . .	0,1047	0,2879	0,4903
Schwefelsaure Talkerde . .	1,4700	0,7642	1,2389
Zweifach-kohlensaure Kalkerde	0,3586	0,0221	0,1705
Zweifach-kohlensaure Talkerde	0,2086	0,1286	0,0129
Feste Stoffe	17,6663	11,8795	6,2942
Wasser	982,3337	988,1205	993,7058

*) Pogg. Ann. 1839. Ergänzung Bd. 1, 189.

**) Daselbst, S. 187.

Man kann bei der Aufstellung dieser Resul-
tate das gleichzeitige Vorhandensein von Chlorkalium und schwefelsaurer Talkerde hervorheben, die wohl als nicht richtige Zusammenpaarungen zu betrachten sein möchten, da Wollaston gezeigt hat, dass aus der Mutterlauge des Meerwassers Krystalle von schwefelsaurem Talkerde-Kali erhalten werden können, welche Form wahrscheinlich auch die ist, in welcher der grösste Theil des Kaligehalts und ein Theil des Natrons im Meerwasser enthalten ist. Auch fehlen hier Kieselerde und organische Stoffe, von denen doch das Meerwasser unmöglich frei sein kann, weil sie in allen Wassern enthalten sind, die hinein fliessen. Aus diesen Analysen zeigt es sich, dass der Salzgehalt in dem Wasser dieser Meere weit unter dem des Wassers im Weltmeere steht. Ich führte im Jahresberichte 1837, S. 186, eine Analyse des Wassers vom caspischen Meere von H. Rose an, welche einen geringeren Salzgehalt ausgewiesen hat, wie Göbel's Analyse, wodurch Rose's Vermuthung bestätigt wird, dass nämlich das Wasser, was er zur Analyse erhalten hatte, mit dem des Wolgaflusses vermischt gewesen sei, welcher in das nördliche Ende des caspischen Meeres einfällt, und dessen Einfluss Göbel bei der Wahl des Orts, wo das Wasser geschöpft wurde, zu vermeiden suchte. Jedenfalls ist es klar, dass dieses Meerwasser in trocknen Jahren salzreicher sein muss, wie in nassen, weil es keinen anderen Abfluss für das einfliessende Wasser hat, als Verdunstung.

Wasser salziger Landse u.

Göbel *) hat ferner verschiedene, an Salzen

*) Pogg. Ann. 1839, I. p. 181.

reiche Wasser aus Seen und Wasserzügen der kirgischen Steppen und der Krimm analysirt, für deren spezielle Resultate ich auf seine Arbeit verweise. In Betreff der Art der Bestandtheile stimmen sie alle mit dem Wasser der vorhin angeführten Meere überein, aber die Bestandtheile variiren den relativen Quantitäten nach. Der Kochsalzgehalt variirt von 1 bis fast zu 24 Procent. Darunter befindet sich auch das Wasser des Eltonsees, welches früher von H. Rose (Jahresb. 1837, S. 187) analysirt worden ist. Ich stelle ihre Analysen hier zur Vergleichung auf. 100 Theile Wasser enthalten:

	Göbel	Rose
Chlornatrium	13,124	3,83
Chlorkalium	0,222	0,23
Chlormagnesium . . .	10,542	19,75
Brommagnesium . . .	0,007	——
Schwefelsaure Talkerde —	1,665	5,32
	25,560	29,13.

Rose fand das specif. Gewicht = 1,27288 und Göbel = 1,21879. Dies entspricht dem verschiedenen Gehalt an festen Bestandtheilen, aber die Verschiedenheit des Gehalts an Kochsalz und Chlormagnesium ist zu gross, um als eine zufällige Mischungs - Verschiedenheit betrachtet werden zu können.

Artesische Brunnen in Aegypten.

Lefebure*) hat berichtet, dass es in den Oasen bei Theben und Garbe in Aegypten eine unzählige Menge von zugefallenen artesischen Brunnen gäbe, die von den älteren Einwohnern Aegyptens angelegt worden seien. Der Franzose

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXI, p. 202

Ayme, welcher sich als Militair- und Civil-Gouverneur über diese Oasen daselbst niedergelassen hat, liess einige derselben ausräumen. Sie sind gegrabene, vierseitige, im Innern verzimmerte Brunnen bis zu einer Tiefe durch das Erdlager von 20 bis 25 Meter. Dann fängt ein Kalkstein an, der, bis auf 100 bis 133 Meter Tiefe durchbohrt, Wasser giebt bis zum Niveau des Brunnens. Das Wasser, was darin heraufkommt, ist so fischreich, dass Ayme seitdem hinreichend Fische für seine Tafel gehabt hat.

Da diese Angabe von einer weniger gut bekannten Person herstammt, so sollte man guten Grund haben, eine Übertreibung zu vermuthen. Die Art des Fisches ist nicht angegeben worden, was doch von grossem Interesse gewesen wäre. Bekanntlich hat man schon früher ein mal in dem Wasser eines artesischen Brunnens zu Elboeuf ein Paar kleine Aale gefunden.

Gebirgsarten. Miaskit.

G. Rose*) hat vorgeschlagen, die Gebirgsart des, wegen seines Reichthums an Mineralien bekannten, Ilmengebirges bei Miask im Ural mit dem eigenthümlichen Namen *Miaskit* zu bezeichnen. Diese Gebirgsart ist im Ansehen dem grobkörnigen Granit ähnlich, sie unterscheidet sich aber davon durch völlige Abwesenheit von Quarz. Sie besteht aus weissem Feldspath, einem schwarzen, in dünnen Blättern lauchgrünen, einaxigen Glimmer und grau- oder gelbweissem Elaeolith. Hinsichtlich der darin vorkommenden Mineralien, so wie in ihrem Aussehen hat sie die grösste Ähnlichkeit mit dem Syenit von Fredriksvären und

*) Pogg. Annal. XLVII, p. 384.

des Gebirges zu verliert sich allmälig der Elaeolith, und dieser wird da durch Albit ersetzt, welcher hier, gleichwie der Feldspath, eine fleischrothe Farbe annimmt. Die fremden Mineralien, welche von dieser Gebirgsart geführt werden, kommen nicht in Gängen darin vor, sondern sie liegen zerstreut in ihrer ganzen Masse. Sie sind: Quarz, zweiachsiger Glimmer, Sodalit, Cancrinit, Amphibol, Epidot, Turmalin, Granat, Beryll, Zirkon, Topas, Corund, Apatit, Flussspath, Kalkspath, Rutil, Pyrochlor, Aeschinit, ein mit diesen vorkommendes unbekanntes Mineral Monazit, Ilmenit oder Mengit, Titaneisen, Magneteisen und Graphit.

Glimmerschiefer von Iviken, in Dalarna.

L. F. Svanberg *) hat einen Glimmerschiefer von Iviken analysirt; er bestand aus 37,728 von dem S. 238. angeführten Glimmer, verbunden mit 58,43 Procent eines anderen Minerals oder eines Gemenges von mehreren, welches nach vorhergegangener Ausziehung des Glimmers mit Schwefelsäure und darauf mit kohlensaurem Natron, zusammengesetzt gefunden wurde aus:

Kieselsäure	46,345
Thonerde	1,473
Eisenoxyd	0,108
Kalkerde	7,255
Manganoxydul	0,217
Talkerde	3,032.
	58,430.

*) K. V. Acad. Handl. 1839, p. 155.

Varrentrapp*) hat den Chloritschiefer von Pfitsch in Tyrol analysirt und ihn zusammengesetzt gefunden aus:

Chloritschiefer.

Kieselsäure	31,54
Thonerde	5,14
Eisenoxyd	10,18
Talkerde	11,54
Wasser	9,32
	98,02

Sinding**) hat den Basalt von Stolpen analysirt. Er bestand aus 57,736 in Säuren löslichen Mineralien und 42,264 darin unlöslichen. Diese bestanden aus:

Basalt.

	die löslichen	die unlöslichen
Kieselsäure	39,920	52,62
Thonerde	21,266	11,93
Eisenoxyd	17,750	10,63
Kalkerde	7,857	15,49
Talkerde	4,379	8,26
Natron	5,279	—
Kali	2,795	—
Glühverlust	2,490	—
	101,736	93,93.

Die löslichen berechnet er als gemengt aus 12,63 Olivin, 74,837 zeolithartigen Verbindungen und 13,318 Eisenoxyd-Oxydul. Von dem letzteren rührt dann der Gewichts-Überschuss bei der Analyse her. Die unlöslichen können nicht allein Pyroxen sein; er hält es für wahrscheinlich, dass auch Labrador darin enthalten sei, dessen geringer Natrongehalt übersehen worden ist.

*) Pogg. Annal. XLVIII, p. 189.

**) Daselbst, p. 191.

Meyer*) hat auf gleiche Weise den Phonolith von Marienberg bei Aussig in Böhmen analysirt. Er bestand aus 37,471 durch Säuren zersetzbarem und 62,529 nicht dadurch zersetzbarem Mineral. Die Analyse gab:

	das lösliche	das unlösliche	der ganze Phonolit
Kieselsäure	16,204	61,184	56,652
Thonerde . .	7,869	19,362	16,941
Eisenoxyd .	2,929	1,351	3,905
Kalkerde . .	1,119	1,781	1,946
Talkerde . .	—	1,773	1,697
Natron . . .	2,665	—	2,665
Kali	0,013	14,649	9,519
Wasser . .	4,993	—	4,993
	62,529	100,000	98,318.

Das Lösliche scheint ein Gemenge von Zeolithen und Eisenoxydoxydul, und das Unlösliche grösstentheils Feldspath oder Orthoklas zu sein.

Gustav Rose hat, durch diese Versuche veranlasst, die relativen Quantitäten von den durch Säuren zersetzbaren und dadurch nicht zersetzbaren Mineralien in Phonolithen von einigen anderen Fundorten angegeben, nämlich von

	lösliche	unlösliche
Hohenkräken . . .	55,13	44,87
Pferdekuppe . . .	18,59	81,41
Ahtsrode	15,84	84,16.

Redtenbacher**) hat den Phonolith von Whisterschau bei Töplitz analysirt. Er besteht aus 48,969 durch Säure zersetzbarem und 51,031 nicht zersetzbarem Mineral, und diese bestehen aus:

---

*) Poggend. Annal. p. 191.

**) Poggend. Annal. XLVIII, p. 491.

Kieselsäure .	41,220	66,961	54,090
Thonerde . .	29,238	18,937	24,087
Eisenoxydul .	2,497	—	1,248
Manganoxydul	0,638	—	0,319
Talkerde . . .	1,261	1,498	1,379
Kalkerde . . .	1,034	0,340	0,687
Kali	3,557	4,932	4,244
Natron . . .	12,108	6,324	9,216
Kupferoxyd . .	0,025	—	0,012
Wasser	6,558	—	3,279
	98,136	98,992	98,561.

Das Lösliche ist ein Zeolith-Gemenge, und das Unlösliche ein Gemenge von Albit und Feldspath.

Brandschiefer.

Helmersen *) hat angegeben, dass bei Tolk im nördlichen Estland ein Brandschiefer vorkömmt, von dem 1 Pud oder 40 Pfund bei der trocknen Destillation 80 Cub. Fuss Gas liefern, welches mit klarer Flamme brennt und sehr wenig Kohlensäure enthält; er verliert dabei 70 Procent an Gewicht und hinterlässt 19,94 Procent Rückstand, wovon 1,08 Kohle und 18,86 grösstentheils Thon sind. Auf dem Gute Fall in der Nachbarschaft fand sich ein anderer, welcher dunkelbraun ist, einen gelben Strich giebt, 1,28 specif. Gewicht hat, und 68,640 flüchtige Stoffe liefert, dabei 9,968 Kohle und 21,38 Unverbrennliches, grösstentheils aus kohlensaurem Kalk bestehend, zurücklässt.

*) Journ. für pract. Chemie, XVI, p. 484.

Göttingen,
gedruckt in der Dieterich'schen Universitäts-Buchdruckerei.

